



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

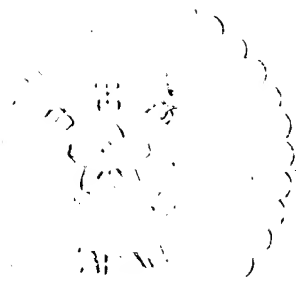
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 2 0 6 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 2 2 0 6 1]

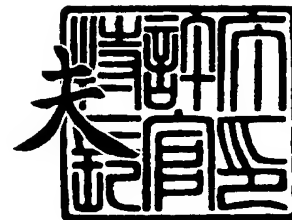
出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04914

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/11

G03F 7/028

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-287816

【出願日】 平成14年 9月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成材料及びパターン形成方法、並びに、平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する重合性化合物を接触させ、エネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて形成したパターン形成層と、

を備えることを特徴とするパターン形成材料。

【請求項 2】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する重合性化合物を接触させ、エネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させる工程と、

該グラフトポリマーに画像様に熱、酸又は輻射線を付与し親／疎水性パターンを形成する工程と、

を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 3】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層と、
を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はパターン形成材料及びパターン形成方法、並びに、平版印刷版原版に関し、簡便な操作で、ポジ型及びネガ型のパターンが形成可能なパターン形成材

料及びパターン形成方法、並びに、現像処理等が不要で、感度及び汚れ性に優れた、ポジ型及びネガ型の両方の形態を取り得る平版印刷版用原版に関する。また、デジタル信号に基づいて赤外線レーザ等进行操作することにより、直接パターンを形成し得るパターン形成材料及びパターン形成方法、並びに、平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

親／疎水性からなるパターンは、今までに多岐にわたる分野で利用されている。特に、印刷業界、特に平版印刷分野においては、表面の親／疎水性を制御して所望のパターンを形成することにより、複雑な湿式現像処理を必要とせず、露光後にそのまま印刷に使用できる平版印刷版原版が知られている。

【0003】

このような平版印刷版原版としては、スルホン酸エステル基、アルコキシアルキルエステル基などの熱により疎水性から親水性に変化する基を有するポリマーを架橋させたポジ型平版印刷版用原版（例えば、特許文献1参照。）が、また、架橋された親水性層中に親水性基と反応し得る疎水性組成物を含んだマイクロカプセルを分散させたネガ型平版印刷版用原版（例えば、特許文献2参照。）が提案されている。

これらの平版印刷版用原版は、画像記録層が架橋構造を有しているため、画像部及び非画像部の形成は、画像記録層の相当部分の除去によるものではなく、表面の極性変換によるものであり、現像処理等が不要な無処理型のものとなる。

【0004】

これらの表面極性変換型の平版印刷版用原版において、印刷時に汚れのない親水性を発現するには、非画像部の保水性も必要であると考えられ、そのためには非画像部の表面だけではなく、ある程度、該非画像部の内部まで極性変換がおこなう必要があると考えられた。従って、上記の感材においては、非画像部の内部まで極性変換を生じさせるためにはより大きなエネルギーが必要であり、通常の画像記録エネルギー量では低感度となることがあった。通常の画像記録エネルギー量で感度を高めるには、画像記録層を薄くすることが考えられるが、上記従来の

平版印刷版用原版では、薄層になると保水性が劣化しその結果汚れ性が悪くなるため、十分な親水性と親油性のディスクリミネーションを発現させることは不可能であった。更に薄層にすると耐刷性が劣化するという問題があった。

【0 0 0 5】

これらの問題に対し、支持体上に、光重合開始層を介して、極性変換基を有するグラフトポリマーからなる画像記録層を形成することで保水性の向上を達成する方法が提案されている。しかしながら、このような平版印刷版原版は、グラフト重合反応の際、光重合開始層に極性変換基を有するモノマー溶液を接触させると、その溶液中に光重合開始層中の光重合開始剤が溶出してしまい、その結果、モノマー溶液中で重合反応が起こり、光重合開始層と結合していないホモポリマーが層表面に副生してしまう問題があった。また、このホモポリマーは、印刷時、画像記録層から離脱してしまい、安定な印刷物の供給ができないという問題を引き起こしていた。

そこで、ポリマーに結合した光重合開始剤を用い、光重合開始剤を光重合開始層中に固定化する技術（例えば、特許文献3参照。）が提案されているが、この方法においても、光重合開始層中の光重合開始剤が溶出することを完全に防止することはできず、ホモポリマーが副生してしまう問題を抱えていた。

【0 0 0 6】

【特許文献1】

特開平11-84658号公報

【特許文献2】

特開平7-1849号公報

【特許文献3】

特開平11-43614号公報

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

従って、上記従来の技術の欠点を克服し、重合開始層中の開始剤成分のモノマー溶液への溶出を防止し、強固で安定な画像記録層を形成し得ると共に、熱、酸又は輻射線により高感度で画像を形成することができ、画像書き込み後、現像処

理等が不要なポジ型又はネガ型の平版印刷版用原版を提供することを本発明の目的とする。また、感度及び汚れ性に優れ、特に耐刷性が向上した、デジタル信号に基づいて赤外線レーザ等を走査することにより直接製版可能な、ポジ型又はネガ型の平版印刷版用原版を提供することを本発明の他の目的とする。

更に、本発明の他の目的としては、現像処理等が不要な平版印刷版原版に適用可能であって、簡便な操作によりパターン形成が可能で、かつ、そのパターンが強固で安定なパターン形成材料及びパターン形成方法を提供することを本発明の目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、下記的手段により上記目的が達せられることを見出し、本発明の完成に至った。

本発明のパターン形成材料は、

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する重合性化合物を接触させ、エネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて形成したパターン形成層と、

を備えることを特徴とする。

また、本発明のパターン形成材料において、前記重合開始層の架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましく、更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0009】

本発明のパターン形成方法は、

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する

重合性化合物を接触させ、エネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させる工程と、

該グラフトポリマーに画像様に熱、酸又は輻射線を付与し親／疎水性パターンを形成する工程と、
を有することを特徴とする。

前記重合開始層を設ける工程において、前記架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましく、更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0010】

本発明の平版印刷版原版は、

支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層と、
を有することを特徴とする。

また、本発明の平版印刷版原版において、前記重合開始層の架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましく、更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応が、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0011】

本発明の作用は明確ではないが、以下のように推測される。

また、本発明における重合開始層は、架橋性基、及び、重合開始能を有する官能基を有するポリマーを、その架橋性基を用いて架橋反応により固定化してなり、膜性が非常に優れた状態のものである。そのため、該重合開始層に、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基（以下、単に、極性変換基と称する場合がある。）を有するモノマー溶液を接触させてグラフト重合させる際においても、その溶液に重合開始層中の開始剤成分が溶出することを防止することができる。そのため、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑

えられ、重合開始層表面には直接結合したグラフトポリマーのみが生成する。したがって、そのグラフトポリマーからなるパターン形成層は、容易に剥離したりすることなく、耐久性が高いものとなる。

また、本発明の平版印刷版用原版は、上述のように、極性変換基を有する高分子化合物（グラフトポリマー）と重合開始層とが化学的結合しているため、非画像部領域では、該極性変換基を有する複数の高分子化合物鎖の間に水が保持され、その結果、薄層であっても、印刷時に汚れのない親水性を発現できるものと考えられる。したがって、本発明の平版印刷版用原版は、効率よく親水性を発現できるため、画像記録層を薄くして、高感度なものとすることができる。更に、本発明の平版印刷版用原版は、高分子化合物が重合開始層と直接化学結合されているため、薄層であっても耐刷性に優れるという利点を有する。

【0012】

【発明の実施の形態】

まず、本発明のパターン形成材料及びパターン形成方法について、詳細に説明する。

〔パターン形成材料及びパターン形成方法〕

本発明のパターン形成材料は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する重合性化合物を接触させ、エネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて形成したパターン形成層と、を備える。

また、本発明のパターン形成方法は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を設ける工程と、

該重合開始層に、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する重合性化合物を接触させ、エネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させる工程と、

該グラフトポリマーに画像様に熱、酸又は放射線を付与し親／疎水性パターン

を形成する工程と、を有する。

【0013】

以下、本発明のパターン形成材料及びパターン形成方法における、重合開始層とその形成工程、及び、パターン形成層とその形成工程（グラフトポリマー生成工程）について、説明する。

【0014】

＜側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、その形成工程＞

まず、本発明において用いられる、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマー（以下、適宜、特定重合開始ポリマー）について説明する。

この特定重合開始ポリマーは、重合開始能を有する官能基（以下、適宜、重合開始基と称する。）を有する共重合成分と、架橋性基を有する共重合成分と、を含む共重合体であることが好ましい。

【0015】

（重合開始能を有する官能基を有する共重合成分）

特定重合開始ポリマーを構成する重合開始基を有する共重合成分としては、側鎖に、以下に示す重合開始能を有する構造が官能基としてペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、重合開始能を有する官能基と、が共に存在する構造を有する。

重合開始能を有する構造としては、（a）芳香族ケトン類、（b）オニウム塩化合物、（c）有機過酸化物、（d）チオ化合物、（e）ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、（f）ケトオキシムエステル化合物、（g）ボレート化合物、（h）アジニウム化合物、（i）活性エステル化合物、（j）炭素ハロゲン結合を有する化合物、（k）ピリジウム類化合物等が挙げられる。以下に、上記（a）～（k）の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

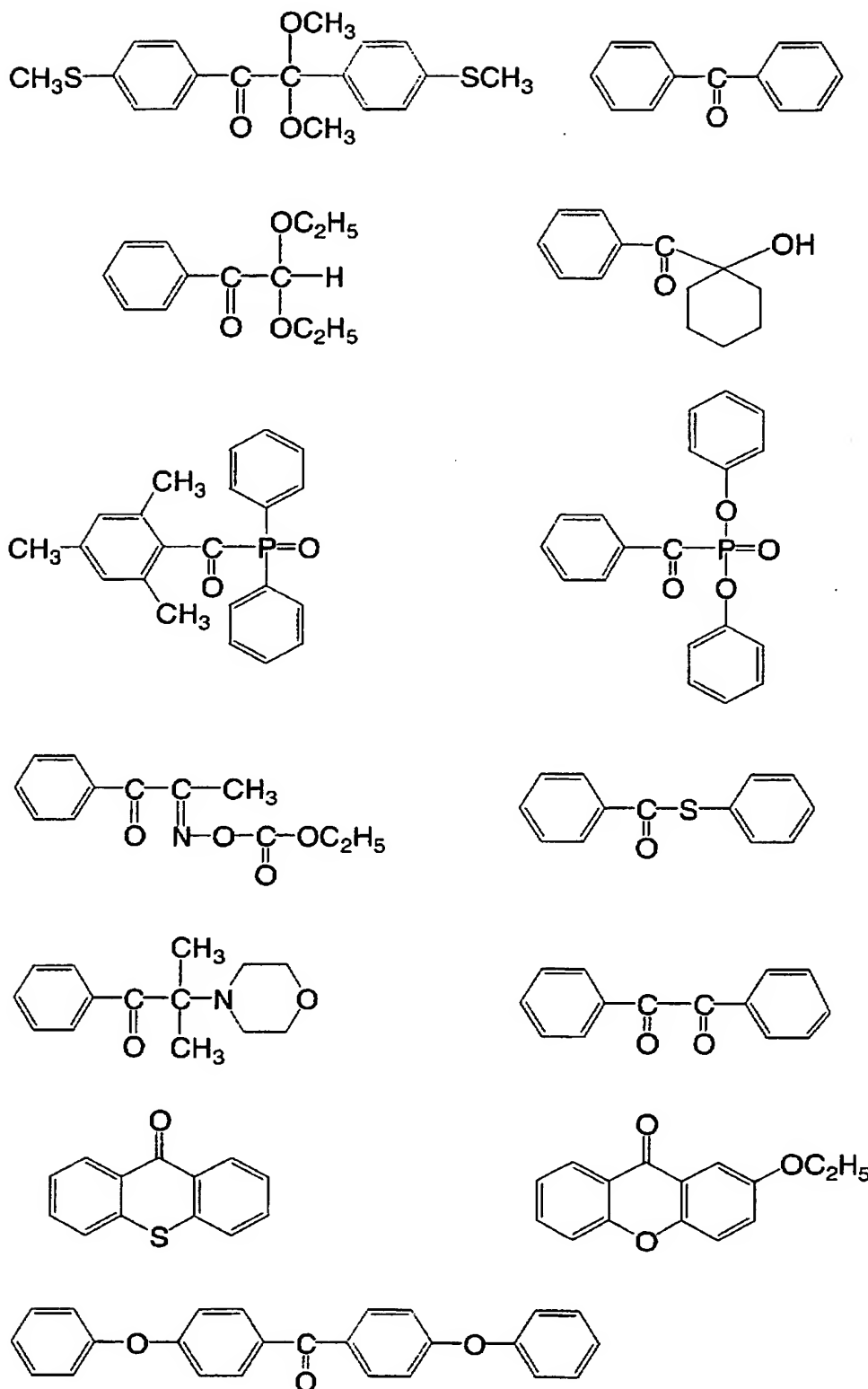
【0016】

（a）芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (a) 芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77-117 記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0017】

【化1】



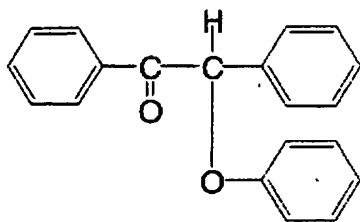
【0018】

中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭 47-6416 記載の α -チオベンゾフェノン化合物、特公昭 47-3981 記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0019】

【化 2】

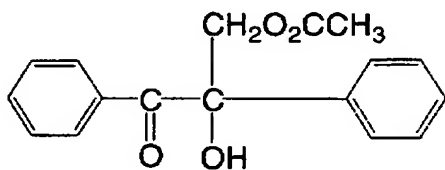


【0020】

特公昭 47-22326 記載の α -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0021】

【化 3】

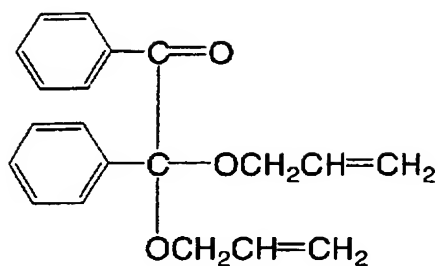


【0022】

特公昭 47-23664 記載のベンゾイン誘導体、特開昭 57-30704 記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭 60-26483 記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0023】

【化 4】

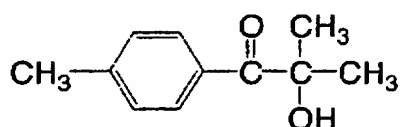


【0024】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0025】

【化 5】

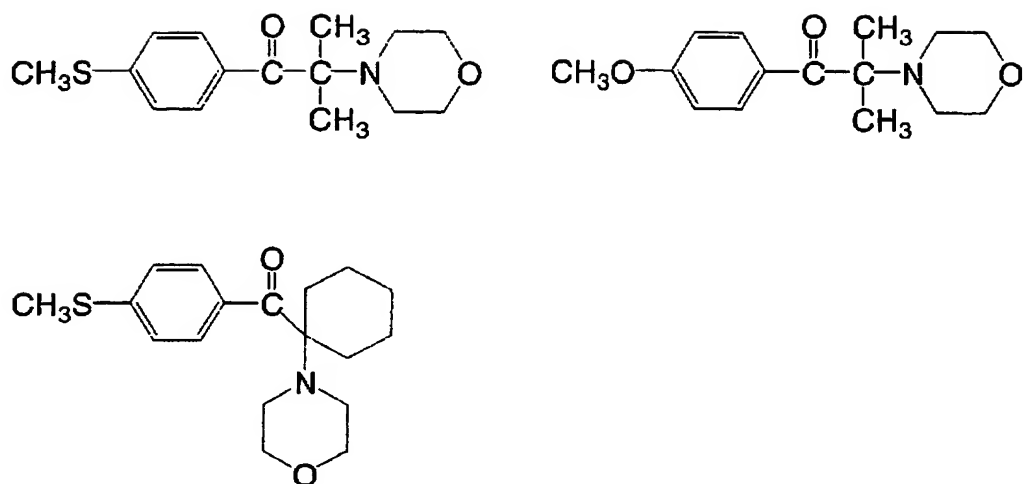


【0026】

特公平1-34242、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の α -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0027】

【化6】

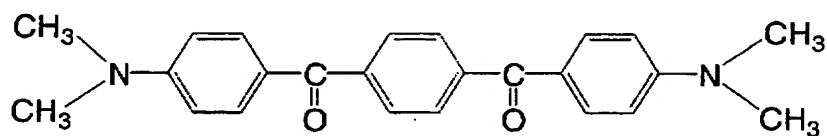


【0028】

特開平2-211452記載のp-ジメチルアミノベンゾイルベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0029】

【化7】

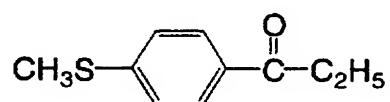


【0030】

特開昭61-194062記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0031】

【化8】



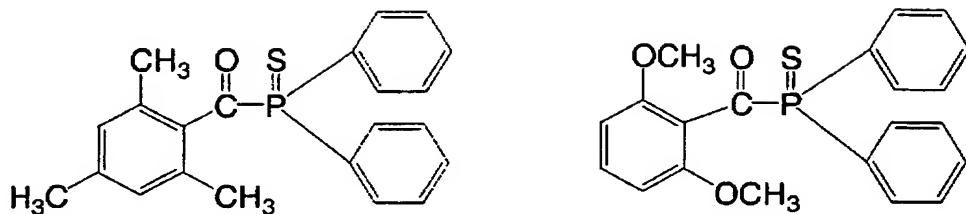
【0032】

特公平2-9597記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物

が挙げられる。

【0033】

【化9】

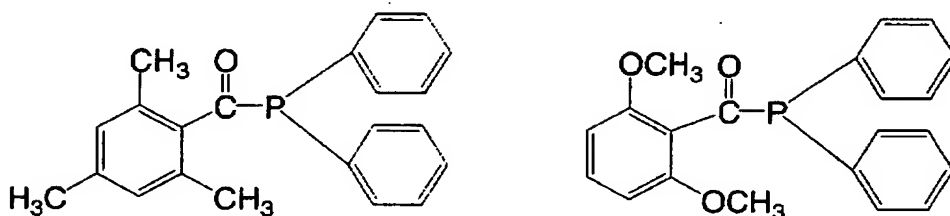


【0034】

特公平2-9596記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0035】

【化10】



【0036】

また、特公昭63-61950記載のチオキサントン類、特公昭59-42864記載のクマリン類等を挙げることもできる。

【0037】

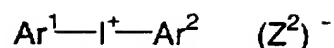
(b) オニウム塩化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(b) オニウム塩化合物としては、下記一般式(1)～(3)で表される化合物が挙げられる。

【0038】

【化 11】

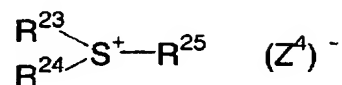
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



【0039】

一般式 (1) 中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^2)^-$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0040】

一般式 (2) 中、 Ar^3 は、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。(

Z³)⁻は (Z²)⁻と同義の対イオンを表す。

【0041】

一般式 (3) 中、R²³、R²⁴及びR²⁵は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。(Z⁴)⁻は (Z²)⁻と同義の対イオンを表す。

【0042】

本発明において、好適に用いることのできる (b) オニウム塩化合物の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号 [0030] ~ [0033]、特開2001-305734号公報の段落番号 [0048] ~ [0052]、及び、特開2001-343742号公報の段落番号 [0015] ~ [0046] に記載されたものなどを挙げる事ができる。

【0043】

(c) 有機過酸化物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (c) 有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) ブタン、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス (ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2

、5-ジ（ターシャリーブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-キサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ（3-メチル-3-メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-アミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-ヘキシルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-オクチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（クミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、カルボニルジ（t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート）、カルボニルジ（t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート）等が挙げられる。

【0044】

これらの中でも、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-アミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-ヘキシルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（t-オクチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（クミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ-（p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましく用いられる。

【0045】

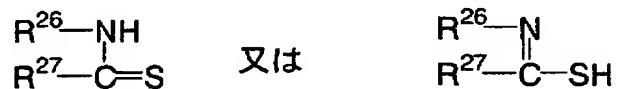
(d) チオ化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0046】

【化12】

一般式 (4)



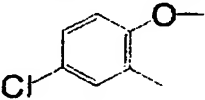
【0047】

(一般式 (4) 中、 R^{26} はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^{27} は水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{26} と R^{27} は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい 5 員ないし 7 員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数 1 ～ 4 個のものが好ましい。また、アリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数 6 ～ 10 個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトシキ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 R^{27} は、好ましくは炭素原子数 1 ～ 4 個のアルキル基である。一般式 (4) で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0048】

【表 1】

No.	R ²⁶	R ²⁷
1	-H	-H
2	-H	-CH ₃
3	-CH ₃	-H
4	-CH ₃	-CH ₃
5	-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
6	-C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉
7	-C ₆ H ₄ Cl	-CH ₃
8	-C ₆ H ₄ Cl	-C ₄ H ₉
9	-C ₆ H ₄ -CH ₃	-C ₄ H ₉
10	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-CH ₃
11	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₂ H ₅
12	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-CH ₃
13	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
14	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₄ H ₉
15	-(CH ₂) ₂ -	
16	-(CH ₂) ₂ -S-	
17	-CH(CH ₃)-CH ₂ -S-	
18	-CH ₂ -CH(CH ₃)-S-	
19	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -S-	
20	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -S-	
21	-(CH ₂) ₂ -O-	
22	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-	
23	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-	
24	-CH=CH-N(CH ₃)-	
25	-(CH ₂) ₃ -S-	
26	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-S-	
27	-(CH ₂) ₃ -O-	
28	-(CH ₂) ₅ -	
29	-C ₆ H ₄ -O-	
30	-N=C(SCH ₃)-S-	
31	-C ₆ H ₄ -NH-	
32		

【0049】

(e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (e) ヘキサアリールバイミダゾール化合物としては、特公昭 45-37377 号、特公昭 44-86516 号記載のロフィンダイマー類、例えば、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ブromoフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o, p-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (m-メトキシフェニル) バイミダゾール、2, 2'-ビス (o, o'-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ニトロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-メチルフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス (o-トリフルオロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール等が挙げられる。

【0050】

(f) ケトオキシムエステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (f) ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンシルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0051】

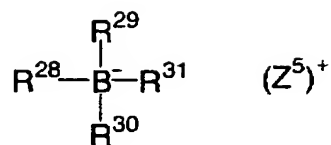
(g) ボレート化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (g) ボレート化合物の例としては、下記一般式 (5) で表される化合物を挙げることができる。

【0052】

【化 13】

一般式 (5)



【0053】

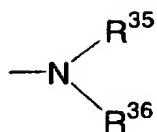
(一般式 (5) 中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はその 2 個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} のうち、少なくとも 1 つは置換若しくは非置換のアルキル基である。(Z^5)⁺ はアルカリ金属カチオン又は第 4 級アンモニウムカチオンを示す。)

【0054】

上記 R^{28} ～ R^{31} のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数 1～18 のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアシル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子 (例えば、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基 (好ましくは、フェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$ (ここで R^{32} は、水素原子、炭素数 1～14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$ 又は $-\text{OR}^{34}$ (ここで R^{33} 、 R^{34} は炭素数 1～14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【0055】

【化 14】



【0056】

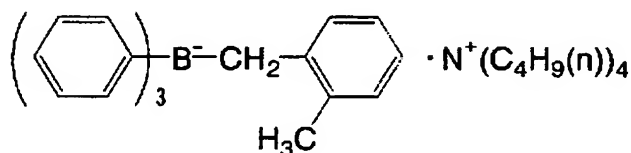
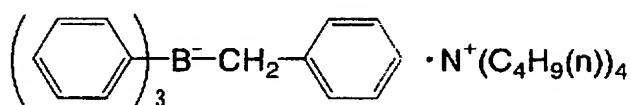
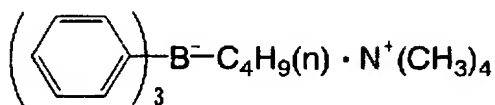
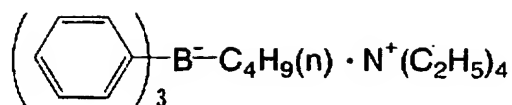
(式中、 R^{35} 、 R^{36} は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)

【0057】

上記 $R^{28} \sim R^{31}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $R^{28} \sim R^{31}$ のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $R^{28} \sim R^{31}$ のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $R^{28} \sim R^{31}$ の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

【0058】

【化 15】



【0059】

(h) アジニウム化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (h) アジニウム塩化合物としては、特開昭 63-138345 号、特開昭 63-142345 号、特開昭 63-142346 号、特開昭 63-143537 号並びに特公昭 46-42363 号記載の N-O 結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0060】

(i) 活性エステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (i) 活性エステル化合物としては、特公昭 62-6223 記載のイミドスルホネート化合物、特公昭 63-14340 号、特開昭 59-174831 号記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

【0061】

(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

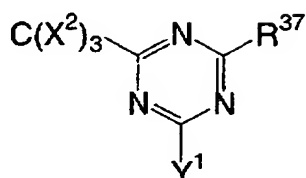
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (j) 炭素ハロゲン

結合を有する化合物としては、下記一般式(6)から(12)のものを挙げることができる。

【0062】

【化16】

一般式(6)



【0063】

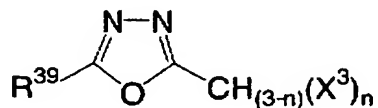
上記一般式(6)で表される化合物。

(一般式(6)中、 X^2 はハロゲン原子を表わし、 Y^1 は $-C(X^2)_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{38}$ 、 $-NR^{38}$ 、 $-OR^{38}$ を表わす。ここで R^{38} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また、 R^{37} は $-C(X^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。)

【0064】

【化17】

一般式(7)



【0065】

上記一般式(7)で表される化合物。

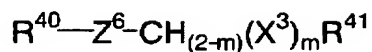
(一般式(7)中、 R^{39} は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、 X^3 はハロゲン原子であり、

n は 1 ～ 3 の整数である。)

【0066】

【化18】

一般式 (8)



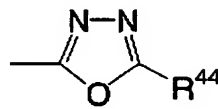
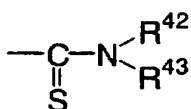
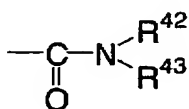
【0067】

上記一般式 (8) で表される化合物。

(一般式 (8) 中、 R^{40} は、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{41} は、以下に示す基又はハロゲンであり、 Z^6 は $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は $-SO_2-$ である。また、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は 1 又は 2 である。)

【0068】

【化19】



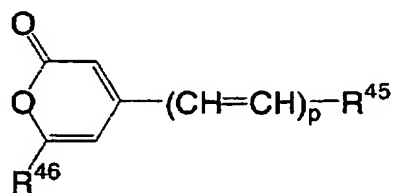
【0069】

(式中、 R^{42} 、 R^{43} はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{44} は一般式 (6) 中の R^{38} と同じである。)

【0070】

【化20】

一般式 (9)



【0071】

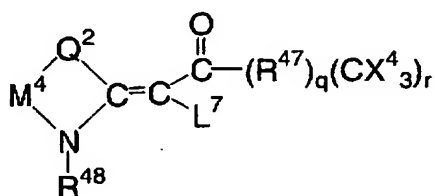
上記一般式(9)で表される化合物。

(一般式(9)中、 R^{45} は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、 R^{46} は炭素原子1～3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、 p は1、2又は3である。)

【0072】

【化21】

一般式(10)



【0073】

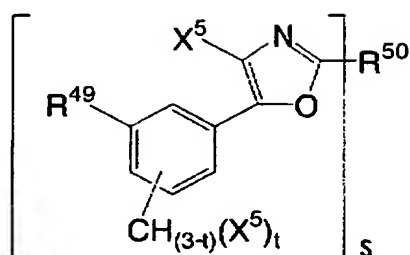
上記一般式(10)で表わされるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

(一般式(10)中、 L^7 は水素原子又は式： $CO-(R^{47})_q(C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 Q^2 はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1,2-イレン基、1,2-フェニレン基又はN-R基であり、 M^4 は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1,2-アリーレン基であり、 R^{48} はアルキル基、アラルキル基又はアルコキシアリル基であり、 R^{47} は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、 X^4 は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $q=0$ 及び $r=1$ であるか又は $q=1$ 及び $r=1$ 又は2である。)

【0074】

【化 2 2】

一般式 (11)



【0075】

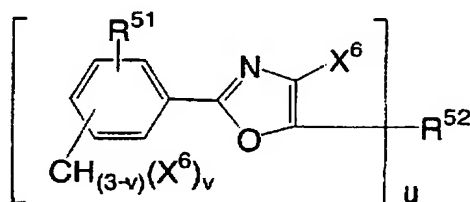
上記一般式 (11) で表わされる 4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチルフェニル)-オキサゾール誘導体。

(一般式 (11) 中、 X^5 はハロゲン原子であり、 t は 1~3 の整数であり、 s は 1~4 の整数であり、 R^{49} は水素原子又は $\text{CH}_{3-t}\text{X}^5_t$ 基であり、 R^{50} は s 価の置換されていてもよい不飽和有機基である)

【0076】

【化 2 3】

一般式 (12)



【0077】

上記一般式 (12) で表わされる 2-(ハロゲノメチルフェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体。

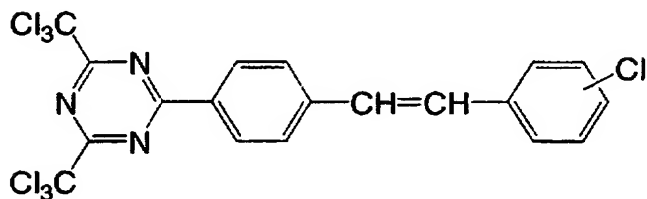
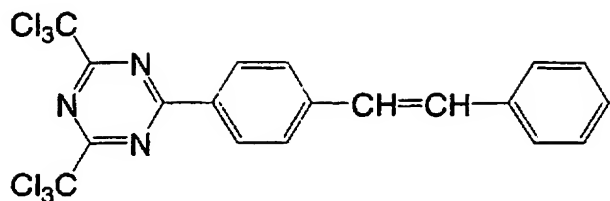
(一般式 (12) 中、 X^6 はハロゲン原子であり、 v は 1~3 の整数であり、 u は 1~4 の整数であり、 R^{51} は水素原子又は $\text{CH}_{3-v}\text{X}^6_v$ 基であり、 R^{52} は u 価の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

【0078】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924 (1969) 記載の化合物、例えば、2-フェニル4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2',4'-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(α, α, β -トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン)、2-(アセナフト-5-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0079】

【化 24】

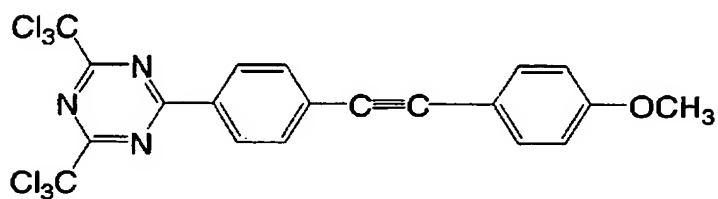
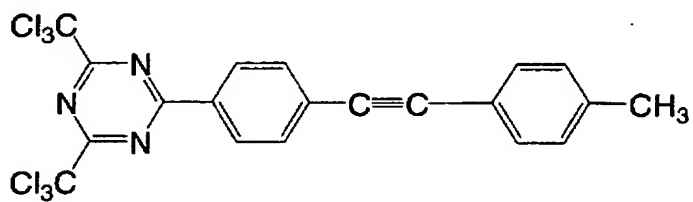
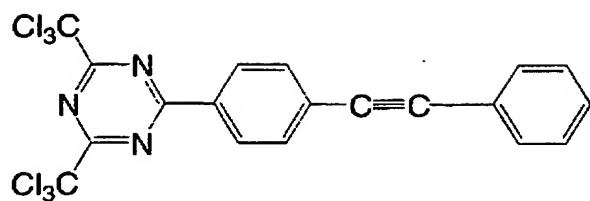


【0080】

また、F. C. Schaefer 等による J. Org. Chem. 29、1527 (1964) 記載の化合物、例えば、2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0081】

【化 25】

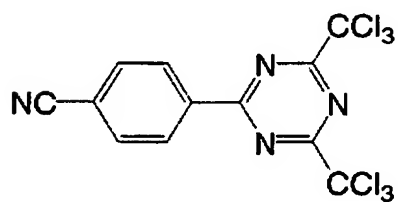
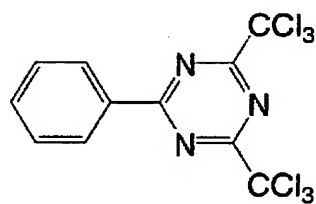
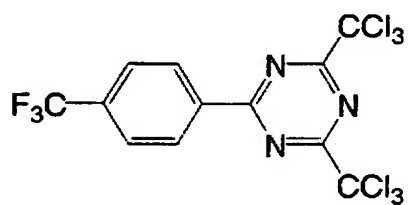


【0082】

更に、特開平5-281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0083】

【化 26】

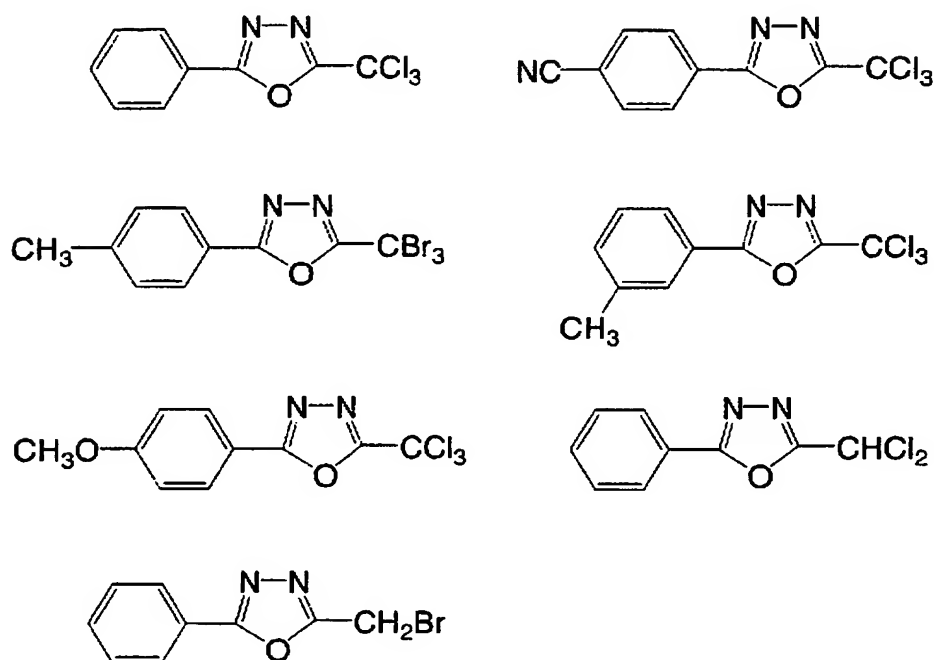


【0084】

或いは更に、M. P. Hutt、E. F. Elslager及びL. M. Herbel著「Journal of Heterocyclic chemistry」第7巻（No. 3）、第511頁以降（1970年）に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0085】

【化27】



【0086】

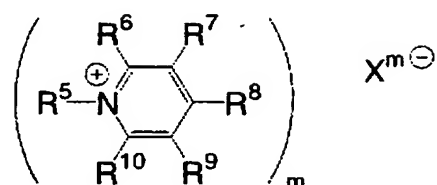
(k) ピリジウム類化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(k) ピリジウム類化合物の例としては、下記一般式(13)で表される化合物を挙げることができる。

【0087】

【化 28】

一般式 (13)



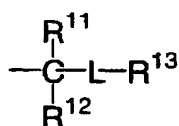
【0088】

(一般式 (13) 中、好ましくは、 R^5 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、又は置換アルキニル基を表し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は同一であっても異なるものであってもよく、水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機残基を表し、少なくとも一つは、下記一般式 (14) で表される構造の基を有する。また、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^{10} 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して環を形成してもよい。更に、 X は対アニオンを表す。 m は1～4の整数を表す。)

【0089】

【化 29】

一般式 (14)



【0090】

(一般式 (14) 中、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基又は置換アルキニル基を表し、 R^{11} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシ基、置換オキ

シ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基又は置換アミノ基を表す。また、R¹²とR¹³、R¹¹とR¹²、R¹¹とR¹³が互いに結合して環を形成してもよい。Lはヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。)

【0091】

一般式(13)におけるR⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は、より好ましくは、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、スホナト基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、ホスフォノ基、置換ホスフォノ基、ホスフォナト基、シアノ基、ニトロ基、シリル基のいずれかであるものを使用することができる。また、R⁵とR⁶、R⁵とR¹⁰、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰が互いに結合して環を形成してもよい。

【0092】

次に、一般式(13)における、R⁵の好ましい例について詳述する。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、又は置換アルキニル基の好ましい例を以下に示す。

【0093】

アルキル基としては炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基等を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0094】

置換アルキル基は置換基とアルキレン基との結合により構成され、置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子（-F、-Br、-Cl、-I）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基及びその共役塩基基（以下、カルボキシレートと称す）、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アル

キルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 ($-SO_3H$) 及びその共役塩基基 (以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基 ($-SO_2NHSO_2(alkyl)$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモイル基 ($-SO_2NHSO_2(aryl)$) 及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基 ($-CONHSO_2(alkyl)$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基 ($-CONHSO_2(aryl)$) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 ($-Si(Oalkyl)_3$)、アリーロキシシリル基 ($-Si(Oaryl)_3$)、ヒドロキシシリル基 ($-Si(OH)_3$) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ($-PO_3H_2$) 及びその共役塩基基 (以下、ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基 ($-PO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスホノ基 ($-PO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスホノ基 ($-PO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスホノ基 ($-PO_3H(alkyl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリールホスホノ基 ($-PO_3H(aryl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナト基と称す)、ホスホノオキシ基 ($-OPO_3H_2$) 及びその共役塩基基 (以後、ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基 ($-OPO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスホノオキシ基 ($-OPO_3H(alkyl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す)、モノアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3H(aryl)$) 及びその共役塩基基 (以後、アリ

ールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0095】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基などを挙げることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

【0096】

上述のアシル基(R^4CO-)としては、 R^4 が水素原子及び上記のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基であるものを挙げることができる。

【0097】

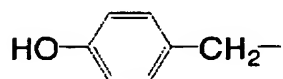
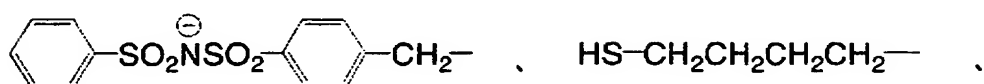
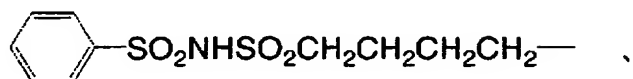
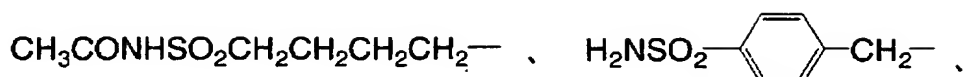
一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

【0098】

好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルブチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルフェニルメチル基、トリクロロメチルカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N, N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスホノフェニル)スルファモイルオクチル基、

【0099】

【化 30】



【0100】

ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェニルホスホノプロピル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシプロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等を挙げることができる。

【0101】

アリール基としては1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基等を挙げることができ、これらの中では、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0102】

置換アリール基は、置換基がアリール基に結合したものであり、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アル

キル基、並びに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げる
ことができる。

【0103】

これらの置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-（メトキシフェニル）カルバモイルフェニル基、N-メチルーN-（スルホフェニル）カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチルーN-（ホスホノフェニル）スルファモイルフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホノフェニル基、ジフェニルホスホノフェニル基、メチルホスホノフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホノフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げる
ことができる。

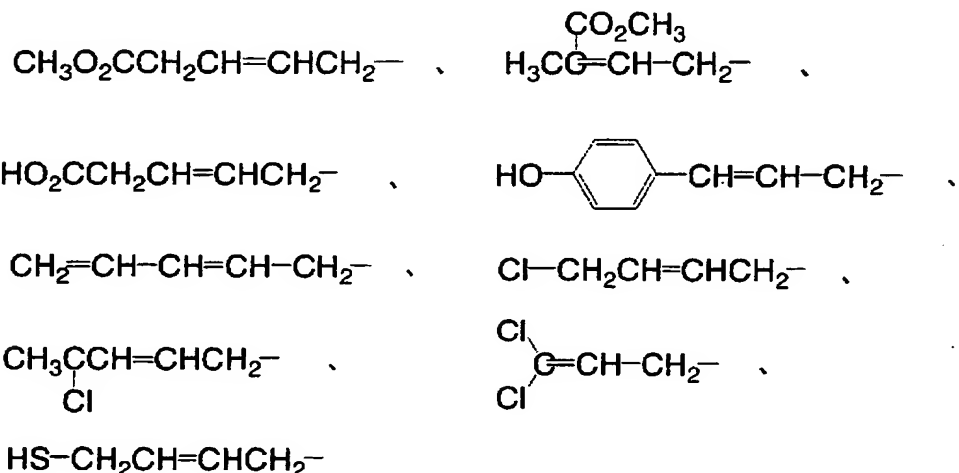
【0104】

アルケニル基としては、上述のものを挙げる
ことができる。置換アルケニル基

は、置換基がアルケニル基の水素原子と置き換わり結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルケニル基は上述のアルケニル基を用いることができる。好ましい置換アルケニル基の例としては、

【0105】

【化31】



【0106】

等を挙げることができる。

アルキニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルキニル基は、置換基がアルキニル基の水素原子と置き換わり、結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルキニル基は上述のアルキニル基を用いることができる。

【0107】

次に、一般式(13)におけるR⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰のうちの、一般式(14)で表される構造以外の好ましい例について詳述する。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が好ましい。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基の好ましい例としては、前述のR⁵の例として挙げたものを挙げることができる。

【0108】

置換オキシ基(R¹⁴O-)としては、R¹⁴が水素を除く一価の非金属原子団で

あるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、並びにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基並びに、アリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基 ($R^{15}CO-$) としては、 R^{15} が、先に挙げたアルキル基、置換アルキル基、アリール基並びに置換アリール基のものを挙げることができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基がより好ましい。

【0109】

好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメチルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブロモフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等が挙げられる。

【0110】

置換チオ基 ($R^{16}S-$) としては R^{16} が水素原子を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい置換チオ基の例としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アシルチオ基を挙げることが

できる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルチオ基におけるアシル基 ($R^{15}CO-$) の R^{15} は前述のとおりである。これらの中ではアルキルチオ基、並びにアリールチオ基がより好ましい。好ましい置換チオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、エトキシエチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、メトキシカルボニルチオ基等が挙げられる。

【0111】

置換アミノ基 ($R^{17}NH-$ 、(R^{18}) (R^{19}) $N-$) としては、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} が水素原子を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。置換アミノ基の好ましい例としては、 N -アルキルアミノ基、 N 、 N -ジアルキルアミノ基、 N -アリールアミノ基、 N 、 N -ジアリールアミノ基、 N -アルキル- N -アリールアミノ基、アシルアミノ基、 N -アルキルアシルアミノ基、 N -アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 N' -アルキルウレイド基、 N' 、 N' -ジアルキルウレイド基、 N' -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリールウレイド基、 N -アルキルウレイド基、 N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアルキル- N -アルキルウレイド基、 N' 、 N' -ジアルキル- N -アリールウレイド基、 N' -アリール- N -アルキルウレイド基、 N' -アリール- N -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアリール- N -アルキルウレイド基、 N' 、 N' -ジアリール- N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリール- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリール- N -アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アルコキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アリーロキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アリーロキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アリーロキシカルボニルアミノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルアミノ基、 N -アルキルアシルアミ

ノ基、N-アリアルアシルアミノ基におけるアシル基 ($R^{15}CO-$) の R^{15} は前述のとおりである。

【0112】

これらのうち、より好ましいものとしては、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリアルアミノ基、アシルアミノ基が挙げられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

【0113】

置換カルボニル基 ($R^{20}CO-$) としては、 R^{20} が一価の非金属原子団のものを使用できる。置換カルボニル基の好ましい例としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N-N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリアルカルバモイル基、N, N-ジアリアルカルバモイル基、N-アルキル-N-アリアルカルバモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリアル基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリアル基、置換アリアル基として示したものを挙げることができる。

【0114】

これらのうち、より好ましい置換基としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N', N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリアルカルバモイル基が挙げられ、更により好ましいものとしては、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基並びにアリーロキシカルボニル基が挙げられる。好ましい置換カルボニル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、N-メチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

【0115】

置換スルフィニル基 ($R^{21}SO-$) としては R^{21} が一価の非金属原子団のもの

のを使用できる。好ましい例としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げる事ができる。これらのうち、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基が挙げられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシルスルフィニル基、ベンジルスルフィニル基、トリルスルフィニル基等が挙げられる。

【0116】

置換スルホニル基 ($R^{25}-SO_2-$) としては、 R^{25} が一価の非金属原子団のものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げる事ができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げる事ができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基等が挙げられる。

【0117】

スルホナト基 (SO_3^-) は前述のとおり、スルホ基 ($-SO_3H$) の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0118】

置換ホスホノ基とはホスホノ基上の水酸基の一つ若しくは二つが他の有機オキソ基によって置換されたものを意味し、好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、アルキルアリールホスホノ基、モノアルキ

ルホスホノ基、モノアリールホスホノ基が挙げられる。これらの中ではジアルキルホスホノ基、並びにジアリールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等が挙げられる。

【0119】

ホスホナト基 ($-PO_3^{2-}$ 、 $-PO_3H^-$) とは前述のとおり、ホスホノ基 ($-PO_3H_2$) の、酸第一解離若しくは、酸第二解離に由来する共役塩基陰イオン基を意味する。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0120】

置換ホスホナト基とは前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキシ基に置換したものの共役塩基陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基 ($-PO_3H(alkyl)$)、モノアリールホスホノ基 ($-PO_3H(aryl)$) の共役塩基を挙げることができる。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0121】

シリル基 ($(R^{23})(R^{24})(R^{25})Si-$) としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} が一価の非金属原子団のものを使用できるが、好ましい例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基のものを挙げることができる。好ましいシリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリブチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等を挙げることができる。

【0122】

以上に、挙げた R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} の例の内、より好ましいものとして

は、水素原子、ハロゲン原子（ $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ ）、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換オキシ基、置換チオ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、スルホナト基、シアノ基が挙げられ、更により好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換カルボニル基を挙げることができる。

【0123】

次に、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^{10} 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して環を形成する場合の例を示す。このような例としては、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^{10} 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して飽和、若しくは不飽和の脂肪族環を形成するものを挙げることができ、好ましくは、これが結合している炭素原子と共同して、5員環、6員環、7員環及び8員環の脂肪族環を形成するものを挙げることができる。更に、より好ましくは、5員環、6員環の脂肪族環を挙げることができる。また、これらは更に、これらを構成する炭素原子上に置換基を有していてもよく（置換基の例としては、先に R^8 、 R^{11} の例として挙げた、置換アルキル基における置換基の例を挙げることができる）、また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子、窒素原子等）で置換されていてもよい。また更に、この脂肪族環の一部が芳香族環の一部を形成していてもよい。これらの好ましい具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロ-1,3-ジオキサペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロ-1,3-ジオキサペンテン環、シクロ-1,3-ジオキサヘキセン環、シクロヘキサジエン環、ベンゾシクロヘキセン環、ベンゾシクロヘキサシエン環、テトラヒドロピラノン環等を挙げることができる。

【0124】

次に、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して芳香族環を形成する例としては、これらが結合する炭素原子を含むピリジン環と協同して、キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環、フェナントリジン環、ベンズキノリン環、ベンズイソキノリン環をなすものを挙げることができ、より好ましくはキノリン環をなすものが挙げられる。また、これらは構成する炭素原子上に置

換基を有していてもよい（置換基の例としては、前述の置換アルキル基上の置換基を挙げることができる）。

【0125】

次に、一般式（14）における R^{12} 、 R^{13} の好ましい例について詳述する。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が好ましい。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、並びに置換アルキニル基の好ましい例としては、前述の R^5 の例として挙げたものを挙げることができる。 R^{12} 、 R^{13} のより好ましいものは、水素原子、アルキル基である。

【0126】

次に、一般式（14）における R^{11} の好ましい例について詳述する。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、並びに置換アミノ基の好ましい例としては、前述の R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} の例として挙げたものを挙げることができる。 R^{11} のより好ましいものは、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基である。

【0127】

また、 R^{12} と R^{13} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} が互いに結合して飽和又は不飽和の脂肪族環を形成してもよく、好ましくは、これが結合している炭素原子と共同して、5員環、6員環、7員環及び8員環の脂肪族環を形成するものを挙げることができる。更に、より好ましくは、5員環、6員環の脂肪族環を挙げることができる。また、これらは更に、これらを構成する炭素原子上に置換基を有していてもよく（置換基の例としては、先に挙げた、置換アルキル基における置換基の例を挙げることができる）、また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子、窒素原子等）で置換されていてもよい。また更に、この脂肪族環の一部が芳香族環の一部を形成していてもよい。これらの好ましい具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロ-1,3-ジオキサペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環

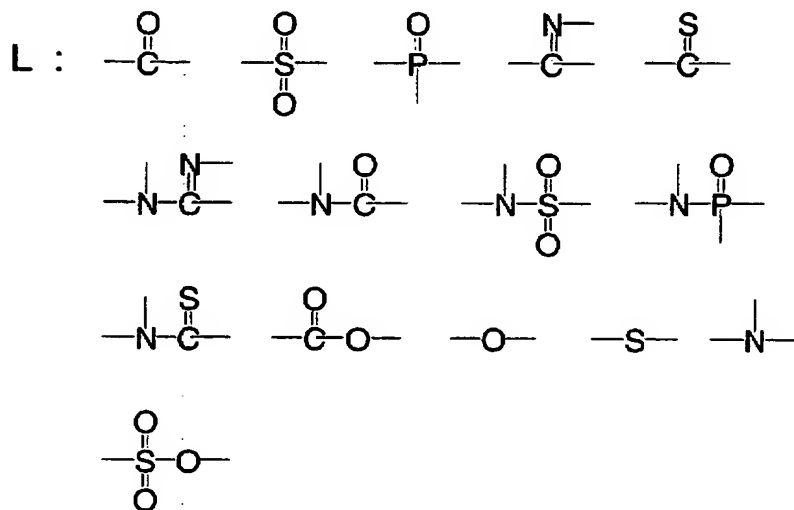
、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロ-1, 3-ジオキサペンテン環、シクロ-1, 3-ジオキサヘキセン環、シクロヘキサジエン環、ベンゾシクロヘキセン環、ベンゾシクロヘキサジエン環、ペルヒドロピラノン環等を挙げることができる。

【0128】

次に、一般式(14)におけるLについて説明する。Lはヘテロ原子を含む2価の連結基を表し、具体的には以下の部分構造を有するものである。

【0129】

【化32】

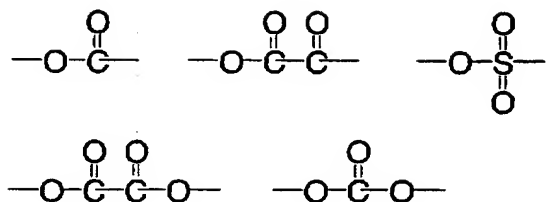


【0130】

ここで、「以下の部分構造を有する」とは、連結基、或いは末端基としてのLが上記部分構造を少なくとも1つ有することを意味し、上記部分構造を複数有するものであってもよい。従って、Lは、上記部分構造自体であってもよく、更にこれらを複数個連結した基、或いは、上記部分構造と他の炭化水素基等をとを連結した基等であってもよい。特に好ましいL'の具体例としては、以下に示す構造が挙げられる。

【0131】

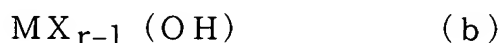
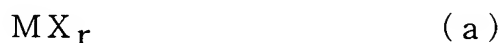
【化 3 3】



【0 1 3 2】

次に、一般式 (1 3) における対アニオン X^{m-} の好ましい例について詳述する。 X^{m-} の好ましい例としては、ハロゲン化物イオン (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、スルホン酸イオン、有機ホウ素アニオン、過塩素酸イオン (ClO_4^-) 並びに一般式 (a) 又は (b) で表されるアニオンが挙げられる。

【0 1 3 3】



(一般式 (a)、(b) 中、M は、ホウ素原子、リン原子、砒素原子、又はアンチモン原子を表し、X は、ハロゲン原子を表し、r は 4 ~ 6 の整数を表す。)

【0 1 3 4】

スルホン酸イオンの好ましい例としては、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン (TsO^-)、p-スチレンスルホン酸イオン、 β -ナフトキノン-4-スルホン酸イオン、アントラキノ-1, 5-ジスルホン酸イオン、アントラキノ-1, 8-ジスルホン酸イオン、アントラキノ-1-スルホン酸イオン、アントラキノ-2-スルホン酸イオン、キノリン-8-スルホン酸イオン、ヒドロキノンスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、1-ナフタレンスルホン酸イオン、2-ナフタレンスルホン酸イオン、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸イオン、2-ナフトール-6-スルホン酸イオン、ジブチルナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸イオン、m-ベンゼンジスルホン酸イオン、p-フェノールスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸イオン、4-ア

セチルベンゼンスルホン酸イオン、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸イオン、*o*-ベンズアルデヒドスルホン酸イオン、ジフェニルアミン-4-スルホン酸イオン、ベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸イオン、メシチレンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、クロロスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸イオン等が挙げられる。

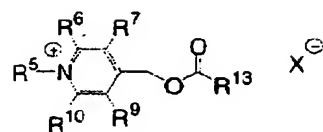
【0135】

以下に、一般式(13)で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

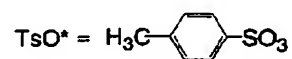
【0136】

【表 2】

(A型)

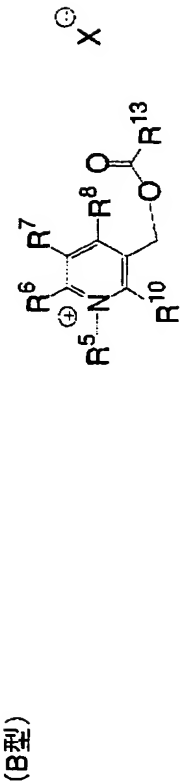



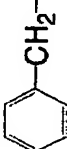

	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁹	R ¹⁰	R ¹³	X
II-1		H	H	H	H	Ph-	PF ₆
II-2	H-	H	H	H	H	Ph-	Cl
II-3	CH ₃ -	H	H	H	H	Ph-	TsO*
II-4	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	Ph-	TsO*
II-5		H	H	H	H	Ph-	BF ₄
II-6	CH ₃ -CH=CH-	H	H	H	H		BF ₄
II-7	CH ₃ -CH≡CH-	H	H	H	H		PF ₆
II-8	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H		BF ₄
II-9	C ₆ H ₁₇ -	H	H	H	H		TsO*
II-10		H	H	H	H		PF ₆
II-11		H	H	H	H		PF ₆
II-12		H	H	H	H		BF ₄
II-13		H	H	H	H		BF ₄
II-14		H	CH ₃	CH ₃	H		BF ₄
II-15		Cl	H	H	H		SbF ₆
II-16	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	(t)Bu-O-	TsO*
II-17	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	(t)Bu-	TsO*
II-18		H	H	H	H	(t)Bu-	BF ₄
II-19	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H		TsO*



【0137】

【表 3】

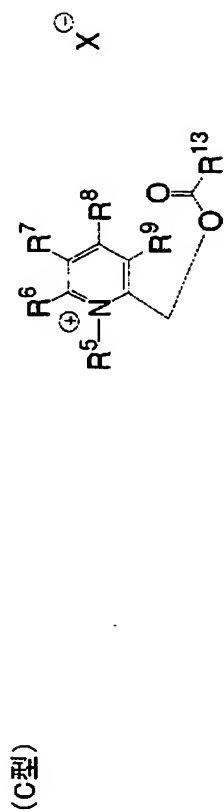


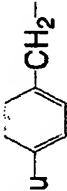

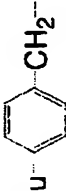


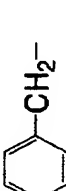

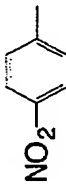
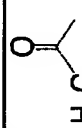

	R^5	R^6	R^7	R^8	R^{10}	R^{13}	X
II-20	$C_7H_{15}-$	H	H	H	H	Ph-	TsO^+
II-21	$C_7H_{15}-$	H	H	H	H	(t)Bu-	PF_6
II-22	 -CH ₂ -	H	H	H	H	Ph-	BF_4
II-23	 -CH ₂ -	H	H	H	H	 -S-CH ₂ -	PF_6
II-24	CH ₃	H	H	H	H	Ph-	TsO^+
II-25	$C_7H_{15}-$	CH ₃	H	H	CH ₃	Ph-	PF_6
II-26	$C_7H_{15}-$	Cl	H	H	H	Ph-	BF_4



【 0 1 3 8 】

【表 4】



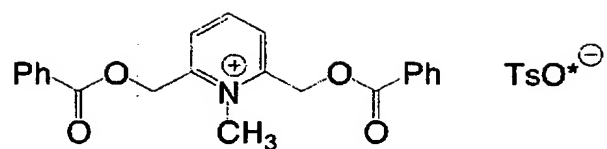
	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	R^{13}	X
II-27	(t)Bu-  -CH ₂ -	H	H	H	H	 -S-CH ₂ -	PF ₆
II-28	(t)Bu-  -CH ₂ -	Cl	H	H	(t)Bu	 -S-CH ₂ -	Br
II-29	 -CH ₂ -	H	H	H	H	CH ₃ -CH=CH-	PF ₆
II-30	 -CH ₂ -	H	H	H	H	CH ₂ =CH-CH ₂ -	BF ₄
II-31	CH ₃	H	H	H	H	Ph-	ClO ₄
II-32	 -CH ₂ -	H	H	H	H	 -NO ₂	SbF ₆
II-33	CH ₃	H	H	H		C ₆ H ₁₁ -	ClO ₄
II-34	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H		SbF ₆

【0139】

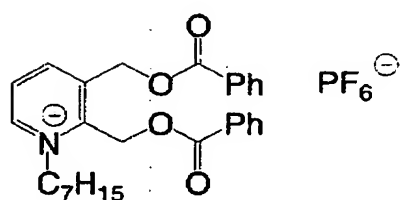
【化 3 4】

(D型)

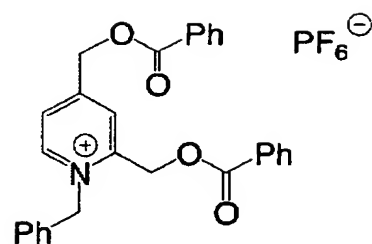
(II-35)



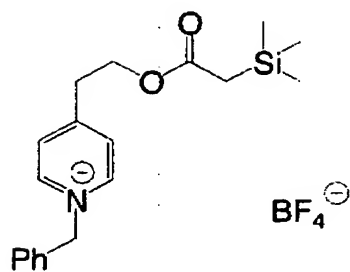
(II-36)



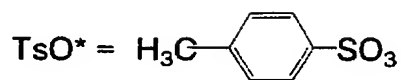
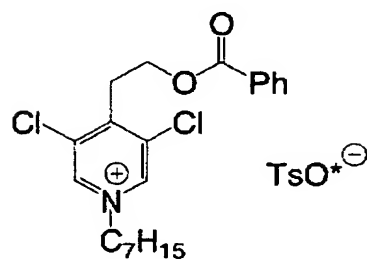
(II-37)



(II-38)



(II-39)

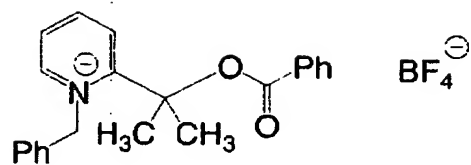


【0140】

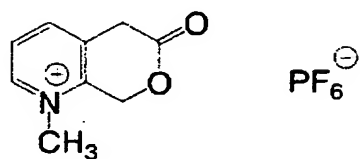
【化 35】

(D型)

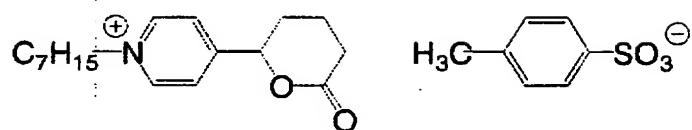
(II-40)



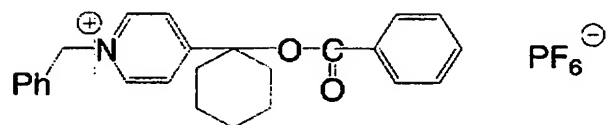
(II-41)



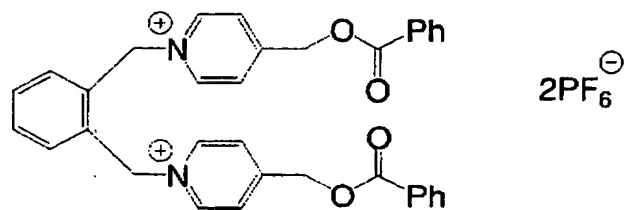
(II-42)



(II-43)

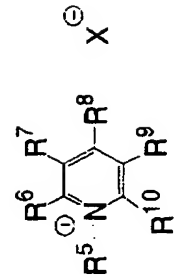












(II-44)



【0141】

【表 5】

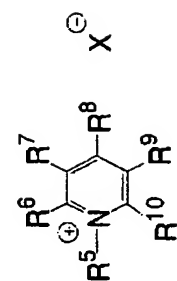














	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-45	 -CH ₂	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	PF ₆
II-46	 -CH ₂	Cl	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	TsO*
II-47	 -CH ₂	H	CH ₃	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	BF ₄
II-48	C ₇ H ₁₅ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-CH ₃	H	H	PF ₆
II-49	C ₇ H ₁₅ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	PF ₆
II-50	CH ₃	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-C ₇ H ₁₅	H	H	TsO*
II-51	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	PF ₆



【0142】

【表 6】

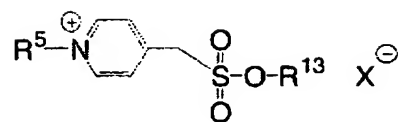






	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-52	 -CH ₂ -	CH ₃	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	PF ₆
II-53	 -CH ₂ -	H	H	H	H	-CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	PF ₆
II-54	CF ₃ -  -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	BF ₄
II-55	CF ₃ -  -CH ₂ -	H	H	H	H	-CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	PF ₆
II-56	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-  -OCH ₃	H	H	PF ₆
II-57	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-  -CF ₃	H	H	BF ₄

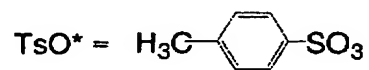
【0143】

【表 7】

(F型)



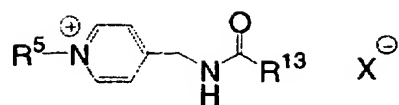
	R^5	R^{13}	X
II-58	 -CH ₂ -	Ph-	PF ₆
II-59	 -CH ₂ -	 -CH ₂ -	TsO*
II-60	C ₇ H ₁₅ -	Ph-	PF ₆
II-61	C ₇ H ₁₅ -	C ₅ H ₁₁ -	PF ₆
II-62	CF ₃ -  -CH ₂ -	Ph-	TsO*



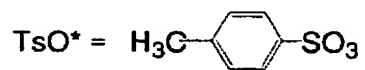
【0144】

【表 8】

(G型)



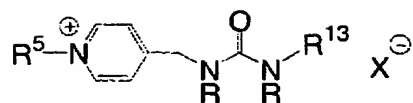
	R^5	R^{13}	R	X
II-63		$\text{CH}_3\text{-}$	H	PF_6
II-64		Ph-	H	PF_6
II-65	H	Ph-	CH_3	TsO^*
II-66	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	H	BF_4
II-67	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-}$	Pr-	H	PF_6



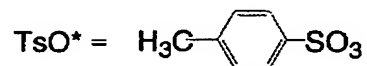
【0145】

【表 9】

(H型)



	R^5	R^{13}	R	X
II-68		(n)Bu-	H	PF ₆
II-69		Ph-	CH ₃	PF ₆
II-70	C ₇ H ₁₅ -	Ph-	H	TsO*
II-71	C ₇ H ₁₅ -		H	PF ₆
II-72	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃	BF ₄

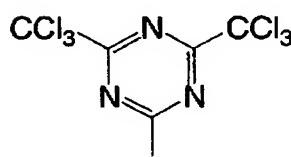
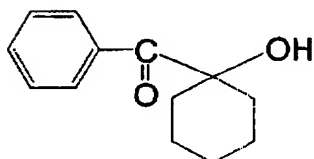
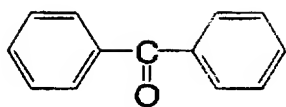


【0146】

これらの重合開始能を有する構造の中でも、下記に示す構造を有する芳香族ケトン類やトリアジン類が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

【0147】

【化 3 6】



【0148】

また、このような重合開始能を有する構造は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0149】

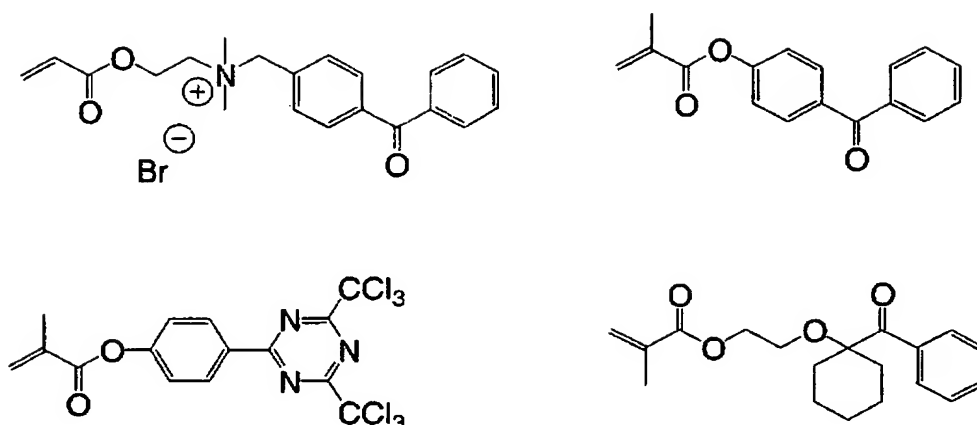
これらの重合開始能を有する構造がペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0150】

本発明における重合開始能を有する官能基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0151】

【化 37】



【0152】

(架橋性基を有する共重合成分)

本発明における特定重合開始ポリマーを構成する架橋性基を有する共重合成分としては、例えば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知の架橋性基（架橋反応に用いられる構造を有する官能基）が側鎖にペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、架橋性基と、が共に存在する構造を有する。

【0153】

これらの従来公知の架橋性基の中でも、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

また、このような架橋性基は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0154】

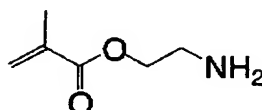
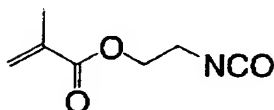
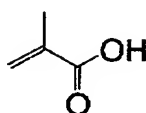
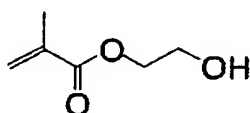
これらの架橋性基をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0155】

本発明における架橋性基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0156】

【化38】



【0157】

(その他の共重合成分)

本発明における特定重合開始ポリマーには、皮膜形成性、親／疎水性、溶媒溶解性、重合開始性などを調整するために、以下に示すような第3の共重合成分を用いてもよい。

この第3の共重合成分としては、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な化合物ならいかなる化合物も用いることができる。重合性などを考慮すれば、好ましいのは、炭素数が1～20までのアルキル基がペンダントされた、アクリル、メタクリルモノマーが好ましい。またこの際、アルキル基はいかなる置換基で置換されていてもよい。

また、重合開始能を有する構造がベンゾフェノン類などの水素引き抜きにより重合が開始する系である場合には、その他の共重合成分として、イソプロピルメタクリレートを用いると、開始効率が上昇するため好ましい。

これらのその他の共重合成分としては、単独で使用してもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0158】

本発明における特定重合開始ポリマーにおいて、重合開始基を有する共重合成

分 (A) と、架橋性基を有する共重合成分 (B) と、の共重合モル比としては、(A) が 1 モル%以上、かつ、(B) が 10 モル%以上であることが好ましく、(A) が 1～50 モル%、かつ、(B) が 10～70 モル%であることが好ましく、グラフト重合反応や架橋反応後の重合開始層の膜性の観点から (A) が 5～30 モル%、かつ、(B) 20～70 モル%であることがより好ましい。

【0159】

また、本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量は、重合開始層のモノマー溶液への溶解性などの観点から、1万～1000万であることが好ましく、1万～500万であることがより好ましく、10万～100万であることが更に好ましい。

【0160】

これら上述の共重合成分を、共重合させることで本発明における特定重合開始ポリマーを合成することができる。

以上、本発明における特定重合開始ポリマーについて説明したが、特定重合開始ポリマーが共重合により合成されることに限定されるわけではなく、例えば、側鎖に重合開始基を有するポリマーを合成し、その後、そのポリマー内に、適量の架橋性基を導入することで、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。

【0161】

〔特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層〕

本発明において、上記の特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化する方法としては、特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法、及び架橋剤を用いる方法があり、中でも、架橋剤を用いる方法が好ましい。なお、架橋剤を用いる方法と特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を併用してもかまわない。

特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法としては、例えば、架橋性基が $-NCO$ である場合、熱をかけることにより自己縮合反応が進行する性質を利用したものである。この自己縮合反応が進行することにより、架橋構造を形成することができる。

【0162】

また、本発明において、用いられる架橋剤としては、特定重合開始ポリマー中の架橋性基との組み合わせを考慮すれば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知のものをを用いることができる。

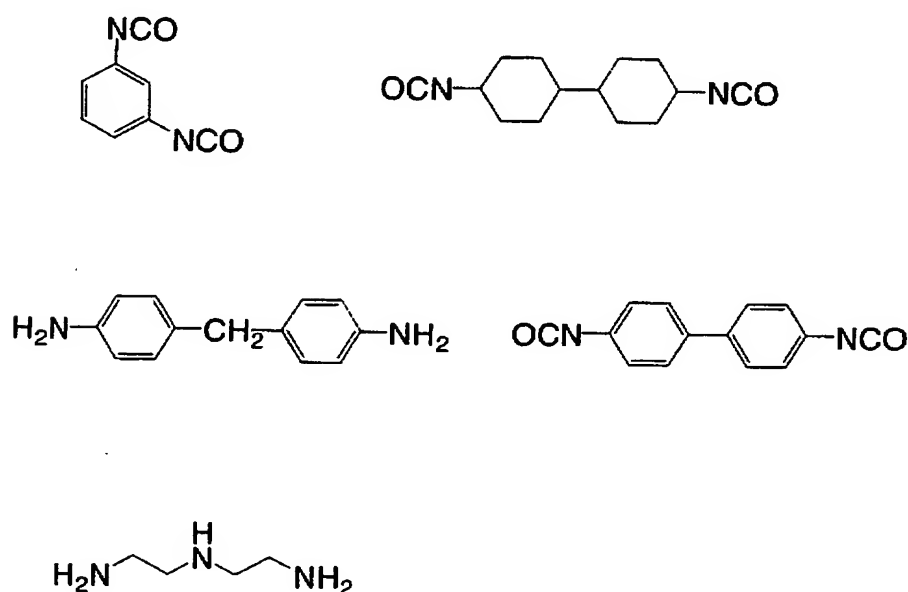
特定重合開始ポリマー中の架橋性基と架橋剤との好ましい組み合わせとしては、(架橋性基, 架橋剤) = (−COOH, 多価アミン)、(−COOH, 多価アジリジン)、(−COOH, 多価イソシアネート)、(−COOH, 多価エポキシ)、(−NH₂, 多価シソシアネート)、(−NH₂, アルデヒド類)、(−NCO, 多価アミン)、(−NCO, 多価イソシアネート)、(−NCO, 多価アルコール)、(−NCO, 多価エポキシ)、(−OH, 多価アルコール)、(−OH, 多価ハロゲン化化合物)、(−OH, 多価アミン)、(−OH, 酸無水物) が挙げられる。中でも、架橋の後にウレタン結合が生成し、高い強度の架橋が形成可能であるという点で、(官能基, 架橋剤) = (−OH, 多価イソシアネート) が、更に好ましい組み合わせである。

【0163】

本発明における架橋剤の具体例としては、以下に示す構造のものが挙げられる。

【0164】

【化39】

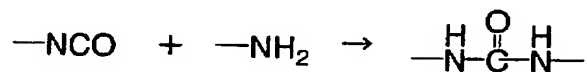
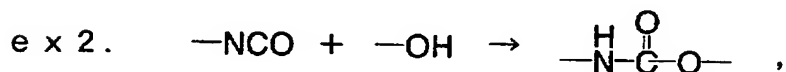
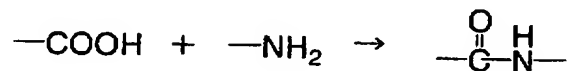
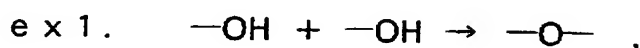


【0165】

このような架橋剤は、重合開始層の成膜の際、上述の特定重合開始ポリマーを含有する塗布液に添加される。その後、塗膜の加熱乾燥時の熱により、架橋反応が進行し、強固な架橋構造を形成することができる。より詳細には、下記の ex 1. で示される脱水反応や ex 2. で示される付加反応により架橋反応が進行し、架橋構造が形成される。なお、この架橋反応時の加熱温度条件としては、50～300℃の範囲であることが好ましく、50～150℃の範囲であることがより好ましく、80℃～150℃の範囲であることが更に好ましい。

【0166】

【化40】



【0167】

また、塗布液中の架橋剤の添加量としては、特定重合開始ポリマー中に導入されている架橋性基の量により変化するが、通常、架橋度合、架橋剤の溶出性などの観点から、架橋性基のモル数に対して0.01～50当量であることが好ましく、0.01～10当量であることがより好ましく、0.5～3当量であることが更に好ましい。

【0168】

本発明においては、重合開始層の架橋反応として、上述した自己縮合反応、脱水反応、付加反応などをはじめとする公知の架橋反応を1つ用いてもよいし、2種以上の架橋反応を併用してもよい。例えば、自己縮合反応と、架橋剤を用いる

架橋反応とを併用することで、より強固な架橋構造を有する重合開始層を形成することができる。

【0169】

〔重合開始層の成膜〕

本発明における重合開始層は、後述する支持体上に、特定重合開始ポリマーを適当な溶剤に溶解し、調製した塗布液を塗布などにより配置し、溶剤を除去し、架橋反応が進行することにより成膜する。

【0170】

(溶媒)

重合開始層を塗布する際に用いる溶媒は、上述の特定重合開始ポリマーが溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点40℃～150℃程度のものを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

【0171】

重合開始層の塗布量は、グラフト重合性や膜性強度などの観点から、乾燥後の重量で、0.1～20 g/m²が好ましく、更に、1～15 g/m²が好ましい。

なお、このようにして形成された重合開始層は、後述の支持体を兼ねていても

よく、また必要に応じて重合開始層の高分子化合物層が設けられる面とは反対の面に支持体を設けてよい。

【0172】

＜重合開始層に、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する重合性化合物を接触させ、エネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて形成したパターン形成層と、その形成工程＞

本発明におけるパターン形成層は、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する重合性化合物をグラフト重合させることにより、重合開始層表面に生成したグラフトポリマーからなることを特徴とする。

【0173】

〔グラフト重合〕

本発明におけるパターン形成層の形成方法には、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いる。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に結合及び重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。

かかる表面グラフト重合は、具体的には、通常、支持体を構成するPETなどの高分子表面を直接、例えば、プラズマ、若しくは電子線によりエネルギーを付与して、表面にラジカルを発生させて重合開始能を発現させ、その後、その活性表面とモノマー（本発明においては、極性変換基を有する重合性化合物）とを反応させることによりグラフトポリマー表面層、即ち、本発明におけるパターン形成層を得ることができる。

【0174】

本発明においては、支持体上に、予め上述したような重合開始層が形成されているため、このような活性点の形成が低エネルギーで容易に行うことができ、かつ、生成する活性点も多いため、簡易な方法により、より優れた親／疎水性を有するパターン形成層を形成することができる。

なお、本発明におけるグラフト重合は、高分子化合物鎖上の活性種に、所望の

ポリマーを結合させてなるグラフト重合体を合成する方法も含むものである。また、本発明においては、活性種が与えられる高分子化合物が、上述の特定重合開始ポリマーとなる。

【0175】

〔重合開始層に活性種を与えるためのエネルギー付与〕

重合開始層、すなわち、該重合開始層を構成する特定重合開始ポリマーに、活性種を与えるためのエネルギー付与方法には特に制限はなく、重合開始層中の重合開始基を活性化させ、その活性種に、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する重合性化合物をグラフト重合させ得るエネルギーを付与できる方法であれば、例えば、サーマルヘッドによる加熱、露光等の活性光線照射により書き込みなど、いずれも使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する手段を用いることが好ましい。

即ち、エネルギー付与に使用し得る活性光線としては、紫外線、可視光、赤外光が挙げられるが、これらの活性光線の中でも、紫外線、可視光が好ましく、重合速度に優れるという点から紫外線が特に好ましい。活性光線の主たる波長が250nm以上800nm以下であることが好ましい。

光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、蛍光ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タングステン白熱ランプ、太陽光などが挙げられる。

活性光線の照射の所要時間は目的とするグラフト重合度及び使用する光源により異なるが、通常数秒～24時間である。

【0176】

以下、本発明における、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する重合性化合物について説明する。なお、本発明に係る、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を、適宜、極性変換基と称する。

本発明における極性変換基を有する重合性化合物としては、重合可能な2重結合を有しており、かつ、上記のような極性変換基を備えていることが必要であり、この2つの構造を分子内に有していれば、ポリマー、マクロモノマー、モノマーなど、いずれの態様の化合物も用いることができる。なお、ここでマクロモノ

マーとは、2重結合が主鎖末端のみに存在する構造を有するものを言う。

ここで、表面グラフト重合に、極性変換基を有する重合性化合物として、重合可能な2重結合及び極性変換基を有する極性変換基含有重合性ポリマーを用いる場合には、重合開始層表面にグラフト重合する際に、必ずしも連鎖重合反応を必要とするものではなく、少量の重合性基が反応するだけでもよい。特に、極性変換基を有する重合性化合物として好ましくは、極性変換基を有するモノマー（以下、極性変換基含有モノマーと称する。）である。

まず、極性変換基について説明する。かかる極性変換基としては、疎水性から親水性に変化する官能基と、親水性から疎水性に変化する官能基と、の2種類がある。

【0177】

（疎水性から親水性に変化する官能基）

疎水性から親水性に変化する官能基としては、文献記載の公知の官能基を挙げることができる。

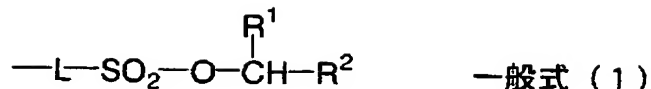
これらの官能基の有用な例は、特開平10-282672記載のアルキルスルホン酸エステル、ジスルホン、スルホンイミド、EP0652483、WO92/9934記載のアルコキシアルキルエステル、H. Itoら著、Macromolecules, vol. 21, pp. 1477記載のt-ブチルエステル、その他、シリルエステル、ビニルエステルなどの文献記載の酸分解性基で保護されたカルボン酸エステルなどを挙げることができる。ただし、これらの官能基に限定される訳ではない。これらの内、特に優れているのは下記に示される2級のアルキルスルホン酸エステル基、3級のカルボン酸エステル基、及び下記に示されるアルコキシアルキルエステル基である。

【0178】

本発明において、疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れている2級のアルキルスルホン酸エステル基としては、下記一般式(1)で表されるものである。

【0179】

【化 4 1】



【0180】

(一般式 (1) 式中、L はポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R¹、R² は置換若しくは非置換アルキル基を表す。また、R¹、R² はそれが結合している 2 級炭素原子 (CH) と共に環を形成してもよい。)

【0181】

前記一般式 (1) の R¹、R² は置換若しくは非置換アルキル、置換若しくは非置換アリール基を表し、また、R¹、R² はそれが結合している 2 級炭素原子 (CH) と共に環を形成してもよい。R¹、R² が置換若しくは非置換アルキル基を表すとき、アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基などの直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられ、炭素数 1 から 25 までのものが好適に用いられる。R¹、R² が置換若しくは非置換アリール基を表すとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基など炭素数 6 から 19 のものが用いられる。また、複素環式アリール基としてはピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基などの炭素数 3 ~ 20、ヘテロ原子数 1 ~ 5 を含むものが用いられる。

【0182】

R¹、R² が置換アルキル基、置換アリール基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基などの炭素数 1 ~ 10 までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、*p*-クロロフェニルオキシカルボニルなどの炭素数 2 から 15 までのアルコキシカルボニル基又はアリールオキ

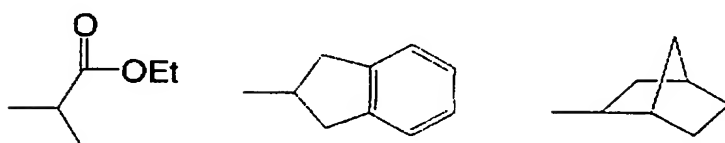
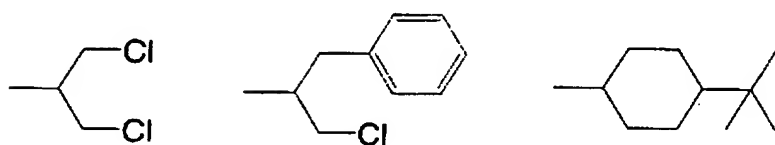
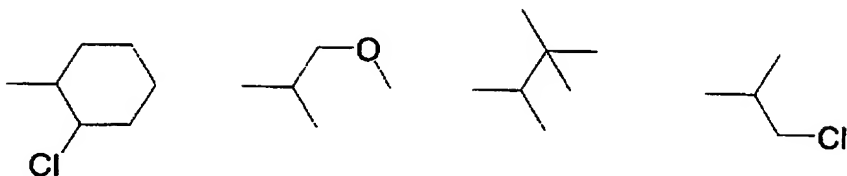
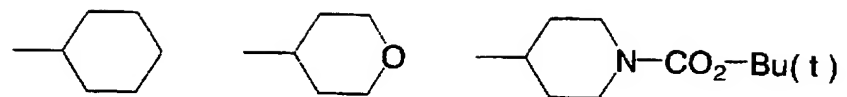
シカルボニル基；水酸基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-ジフェニルアミノベンゾイルオキシなどのアシルオキシ基；t-ブチルオキシカルボニルオキシ基などのカルボネート基；t-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ基などのエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基などの置換、非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基；ビニル基、ステリル基などのアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリール基；ピリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。また、 R^1 、 R^2 が置換アリール基であるとき、置換基としては、前述したものの他にもメチル基、エチル基などのアルキル基を用いることができる。

【0183】

上記の R^1 、 R^2 としては、感材の保存安定性に優れる点で、置換、非置換のアルキル基が好ましく、経時安定性の点で、アルコキシ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン基などの電子吸引性基で置換されたアルキル基、若しくはシクロヘキシル基、ノルボルニル基などのアルキル基が特に好ましい。物性値としては、重クロロホルム中、プロトンNMRにおける2級メチン水素のケミカルシフトが4.4 ppmよりも低磁場に現れる化合物が好ましく、4.6 ppmよりも低磁場に現れる化合物がより好ましい。このように、電子吸引性基で置換されたアルキル基が特に好ましいのは、熱分解反応時に中間体として生成していると思われるカルボカチオンが電子吸引性基により不安定化し、分解が抑制されるためであると考えられる。具体的には、 $-CH(R^1)R^2$ の構造としては、下記式で表される構造が特に好ましい。

【0184】

【化 4 2】

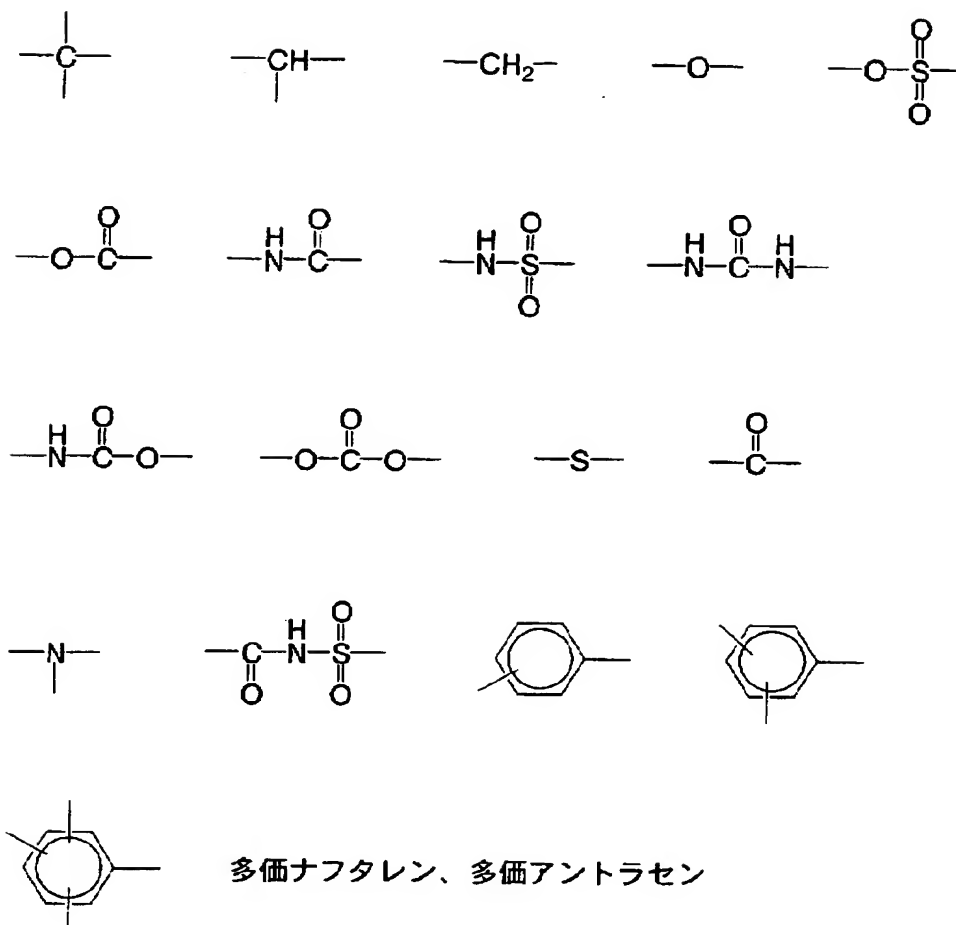


【0185】

また、前記一般式（１）のＬで表される非金属原子からなる多価の連結基とは、１から６０個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から５０個までの酸素原子、１個から１００個までの水素原子、及び０個から２０個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0186】

【化 4 3】



【0187】

多価の連結基が置換基を有する場合、置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基のような炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基のような炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネートのような炭酸エステル基等を用いることができる。

【0188】

本発明において、疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れているアルコキシアルキルエステル基としては、下記一般式(2)で表されるものである。

【0189】

【化44】



【0190】

式中R³は水素原子を表し、R⁴は水素原子又は炭素数18個以下のアルキル基を表し、R⁵は炭素数18個以下のアルキル基を表す。また、R³、R⁴及びR⁵の内の2つが結合して間を形成してもよい。特に、R⁴及びR⁵が結合して5又は6員環を形成することが好ましい。

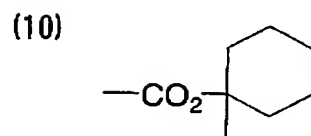
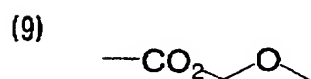
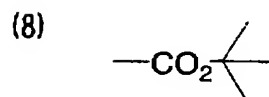
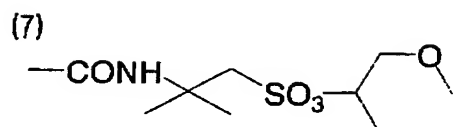
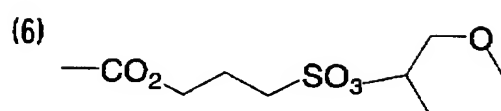
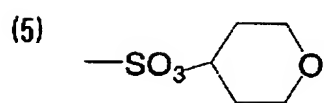
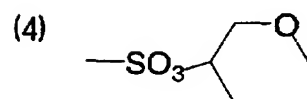
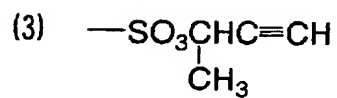
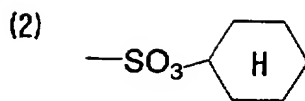
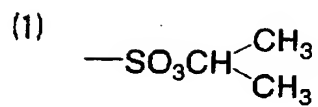
【0191】

以上、本発明における疎水性から親水性に変化する官能基としては、一般式(1)で表される2級のアシルスルホン酸エステル基が特に好ましい。

前記一般式(1)～(2)で表される官能基の具体例を以下に示す。

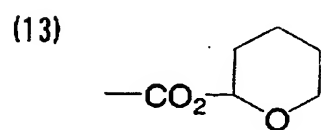
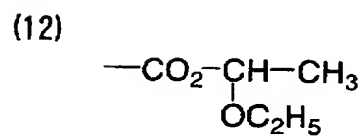
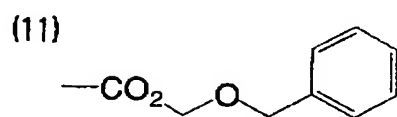
【0192】

【化 4 5】



【0193】

【化 4 6】



【0194】

本発明において、疎水性から親水性に変化する官能基としては、700 nm以下の光照射を行うことにより親疎水性が変化する官能基をも使用することができる。

このように、700 nm以下の光照射により極性変換する官能基は、赤外線などの長波長露光や熱によらず、所定の波長の光照射により直接に、分解、開環或いは二量化反応が生じることで、高感度で極性が変化することを特徴とする。

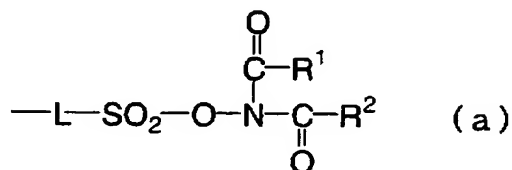
700 nm以下の光照射により疎水性から親水性に変化する官能基としては、例えば、下記一般式 (a) ~ (i) で表される官能基を用いることができる。

【0195】

本発明において、700 nm以下の光照射により疎水性から親水性に変化する官能基の1つとして、下記一般式 (a) で表されるものが挙げられる。

【0196】

【化47】



【0197】

(一般式 (a) 中、Lはポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表す。R¹、R²は、それぞれ独立に、アルキル基又は芳香族環基を表す。また、R¹及びR²は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0198】

前記一般式 (a) のR¹、R²は、それぞれ独立に、アルキル基又は芳香族環基を表し、R¹及びR²は互いに結合して環を形成してもよい。

R¹、R²で表されるアルキル基は、炭素原子数1~8の範囲であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル

基、シクロペンチル基等が挙げられ、また、 R^1 及び R^2 が、 $-(CH_2)_n-$ 、($n=1\sim 4$)のユニットで互いに結合していてもよい。

これらの中でも、 R^1 、 R^2 は、 $-(CH_2)_n-$ 、($n=1\sim 4$)のユニットで互いに結合して環を形成していることが特に好ましい。

【0199】

また、 R^1 、 R^2 で表されるアルキル基は、置換もしくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基などが挙げられる。

【0200】

R^1 、 R^2 で表される芳香族環基は、炭素原子数6～14の範囲であることが好ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メシチル基が挙げられ、中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

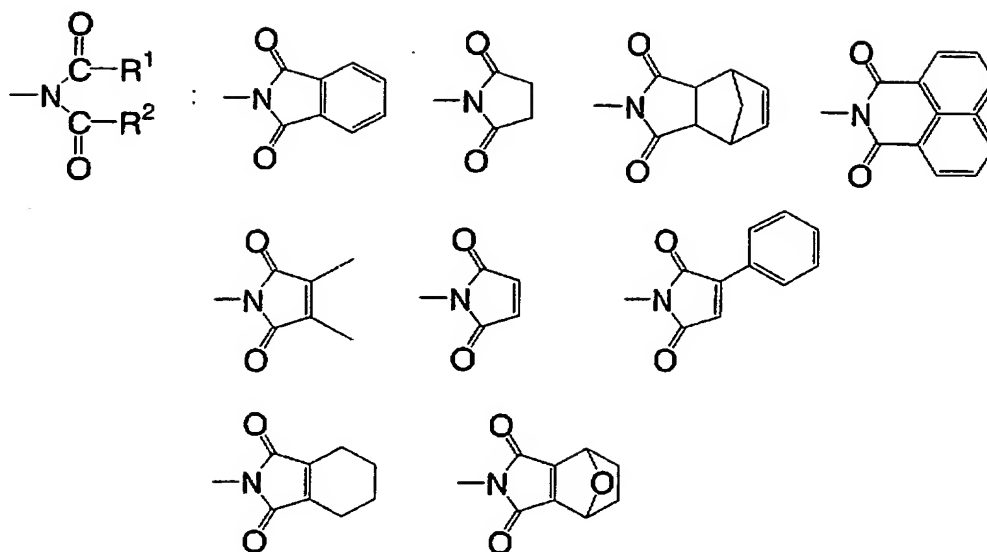
また、 R^1 、 R^2 で表される芳香族環基は、置換もしくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基などが挙げられる。

【0201】

上記の R^1 、 R^2 のより具体的な例としては、結合するカルボニル基、及び、該カルボニル基に結合する窒素原子を含めた末端の構造が下記式で表されるものが特に好ましい。

【0202】

【化 4 8】



【0203】

また、前記一般式（a）のLで表される非金属原子からなる多価の連結基は、前記一般式（1）のLと同義であり、好ましい例も同様である。

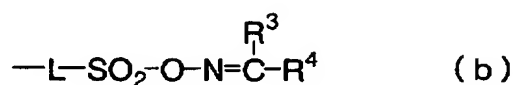
また、より具体的な連結基としては、前記一般式（1）で示されている構造単位が組み合わさって構成されるものと同様である。また、多価の連結基が置換基を有する場合、その置換基としては、前記一般式（1）において用いられるものと同様である。

【0204】

本発明において、700 nm以下の光照射により疎水性から親水性に変化する官能基の1つとして、下記一般式（b）で表されるものが挙げられる。

【0205】

【化 4 9】



【0206】

（一般式（b）中、Lはポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子か

らなる有機基を表す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、一価の置換基を表す。また、 R^3 及び R^4 は互いに結合して環を形成してもよい)

【0207】

前記一般式 (b) の R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、一価の置換基を表し、具体的には、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、シアノ基、又は芳香族環基を表す。

R^3 、 R^4 がアルキル基である場合は、炭素原子数 1～8 の範囲であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基などが挙げられ、また、 R^1 及び R^2 が、 $-(CH_2)_n-$ 、($n=1\sim 4$) のユニットで互いに結合していてもよい。

これらの中でも、 R^3 、 R^4 は、メチル基、 $-(CH_2)_n-$ 、($n=1\sim 4$) のユニットで互いに結合してなる環構造、又はシアノ基であることが特に好ましい。

【0208】

また、 R^3 、 R^4 で表されるアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、又はシアノ基は、それぞれ、置換もしくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I 等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基などが挙げられる。

【0209】

R^3 、 R^4 で表される芳香族環基は、炭素原子数 6～14 の範囲であることが好

ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メシチル基が挙げられ、中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

また、 R^3 、 R^4 で表される芳香族環基は、置換もしくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基などが挙げられる。

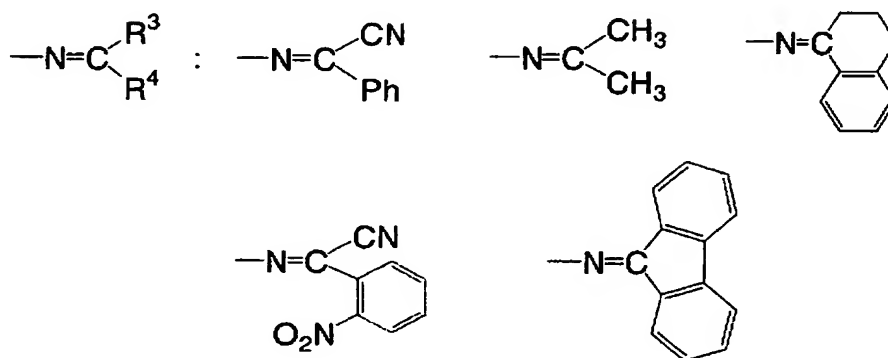
中でも、 R^3 、 R^4 は、少なくとも1個のニトロ基を有し、かつ、置換もしくは非置換であってもよい炭素原子数6～14の芳香族環基であることがより好ましい。

【0210】

上記の R^3 、 R^4 のより具体的な例としては、一般式(b)における($-N=C$)を含めた末端の構造が下記式で表されるものが特に好ましい。

【0211】

【化50】



【0212】

また、前記一般式(b)のLで表される非金属原子からなる多価の連結基は、前記一般式(1)におけるLと同義であり、好ましい例も同様である。

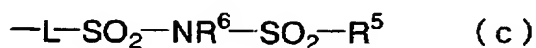
また、より具体的な連結基としては、前記一般式(1)で示されている構造単位が組み合わさって構成されるものと同様である。また、多価の連結基が置換基を有する場合、その置換基としては、前記一般式(1)において用いられるものと同様である。

【0213】

本発明において、700nm以下の光照射により疎水性から親水性に変化する官能基の1つとして、下記一般式(c)で表されるものが挙げられる。

【0214】

【化51】



【0215】

(一般式(c)中、Lはポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表す。R⁵、R⁶は、それぞれ独立に、アルキル基又は芳香族環基を表す。)

【0216】

前記一般式(c)のR⁵、R⁶は、それぞれ独立に、アルキル基又は芳香族環基を表す。また、R⁵、R⁶は、ポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表す。

R⁵、R⁶で表されるアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などの炭素原子数1～25の範囲の直鎖状のアルキル基、又は、イソプロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの炭素原子数1～8の範囲の分岐状のアルキル基であることが好ましい。中でも、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基よりが好ましい。

また、R⁵、R⁶で表されるアルキル基は、置換もしくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセト

キシフェニル基などが挙げられる。

【0217】

R⁵、R⁶で表される芳香族環基としては、炭素環式芳香族環基と複素環式芳香族環基を含む。炭素環式芳香族環基としては、炭素原子数6～19の範囲であることが好ましく、中でも、フェニル基、ナフチル基、アセトラセニル基、ピレニル基、ビフェニル基、キシリル基、メシチル基などのベンゼン環が1環～4環のものがより好ましい。複素環式芳香族環基としては、炭素原子数3～20の範囲で、ヘテロ原子数を1～5含むものが好ましく、中でも、ピリジル基、フリル基、ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基などがより好ましい。

また、R⁵、R⁶で表される芳香族環基は、置換もしくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基などが挙げられる。

【0218】

また、前記一般式(c)のLで表される非金属原子からなる多価の連結基は、前記一般式(1)におけるLと同義であり、好ましい例も同様である。

また、より具体的な連結基としては、前記一般式(1)で示されている構造単位が組み合わさって構成されるものと同様である。また、多価の連結基が置換基を有する場合、その置換基としては、前記一般式(1)において用いられるものと同様である。

【0219】

本発明において、700nm以下の光照射により疎水性から親水性に変化する官能基の1つとして、下記一般式(d)で表されるものが挙げられる。

【0220】

【化52】



【0221】

(一般式 (d) 中、L はポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表す。R⁷ はアルキル基又は芳香族環基を表す。)

【0222】

前記一般式 (d) の R⁷ はアルキル基又は芳香族環基を表す。

R⁷ で表されるアルキル基は、炭素原子数 1 ~ 8 の範囲であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基が挙げらる。

また、R⁷ で表されるアルキル基は、置換もしくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I 等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基などが挙げられる。

【0223】

R⁷ で表される芳香族環基は、炭素原子数 6 ~ 14 の範囲であることが好ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メシチル基が挙げられ、中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

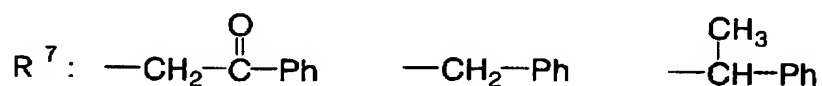
また、R⁷ で表される芳香族環基は、置換もしくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I 等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基などが挙げられる。

【0224】

上記の R⁷ のより具体的な例としては、下記式で表される構造が特に好ましい。

【0225】

【化53】



【0226】

また、前記一般式 (d) の L で表される非金属原子からなる多価の連結基は、前記一般式 (1) における L と同義であり、好ましい例も同様である。

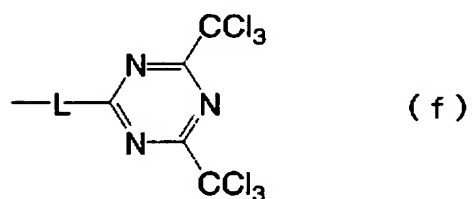
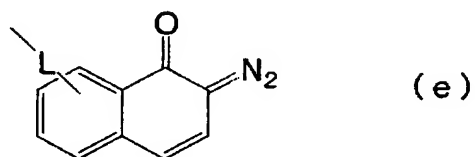
また、より具体的な連結基としては、前記一般式 (1) で示されている構造単位が組み合わさって構成されるものと同様である。また、多価の連結基が置換基を有する場合、その置換基としては、前記一般式 (1) において用いられるものと同様である。

【0227】

本発明において、700 nm 以下の光照射により疎水性から親水性に変化する官能基の 1 つとして、下記一般式 (e) 及び一般式 (f) で表されるものが挙げられる。

【0228】

【化54】



【0229】

(一般式 (e) 及び一般式 (f) 中、L はポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表す。)

【0230】

また、前記一般式 (e) 及び一般式 (f) の L で表される非金属原子からなる多価の連結基は、それぞれ、前記一般式 (1) における L と同義であり、好ましい例も同様である。

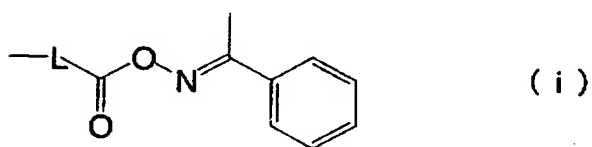
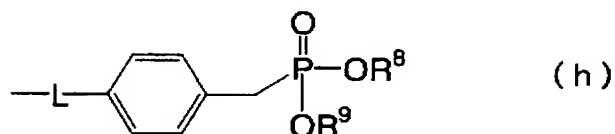
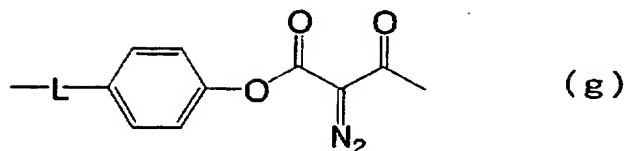
また、より具体的な連結基としては、前記一般式 (1) で示されている構造単位が組み合わさって構成されるものと同様である。また、多価の連結基が置換基を有する場合、その置換基としては、前記一般式 (1) において用いられるものと同様である。

【0231】

また、本発明において、700 nm 以下の光照射により疎水性から親水性に変化する官能基として、下記一般式 (g) ～一般式 (i) で表される文献記載の公知の官能基を挙げることができる。なお、これらの式中の L も、前記一般式 (1) における L と同義である。

【0232】

【化 55】



【0233】

前記一般式 (g) は、P. Jagannathan 著、SPIE (1994)、2195 ページに記載のキノンジアジドポリマーである。

前記一般式 (h) は、M. L. Schilling 著、Macromol (1995)、110 ページに記載のホスホン酸ポリマーである。一般式 (h) 中、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～5 のアルキル基を表す。）

前記一般式 (i) は、M. Tsunooka 著、J. Polym. Sci., Chem. Ed、(1996)、2181 ページに記載のオキシムエステル基含有ポリマーである。

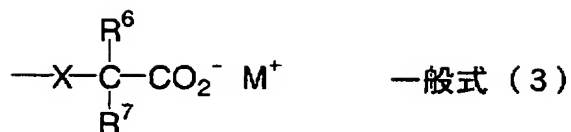
【0234】

(親水性から疎水性に変化する官能基)

本発明において、熱、酸又は放射線により親水性から疎水性に変化する官能基としては、公知の官能基を挙げることができ、特に限定されないが、下記一般式 (3) で示されるカルボン酸基及びカルボン酸塩基が好適なものとして挙げられる。

【0235】

【化 56】



【0236】

(式中、Xは-O-、-S-、-Se-、-NR⁸-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-PO-、-SiR⁸R⁹-、-CS-を表し、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は各々独立して1価の基を表し、Mは陽電荷を有するイオンを表す。)

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹の具体例としては、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-R¹⁰、-OR¹⁰、-OCOR¹⁰、-OCOOR¹⁰、-OCONR¹⁰R¹¹、-OSO₂R¹⁰、-COR¹⁰、-COOR¹⁰、-CONR¹⁰R¹¹、-NR¹⁰R¹¹、-NR¹⁰-COR¹¹、-NR¹⁰-COOR¹¹、-NR¹⁰-CONR¹¹R¹²、-SR¹⁰、-SOR¹⁰、-SO₂R¹⁰、-SO₃R¹⁰等が挙げられる。

R¹⁰、R¹¹、R¹²としては、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基である。

【0237】

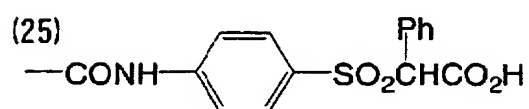
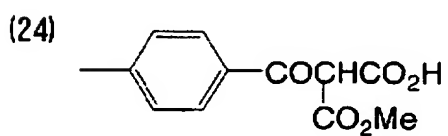
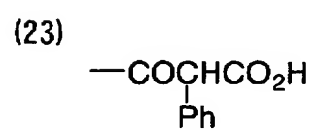
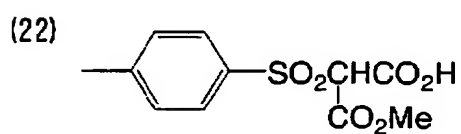
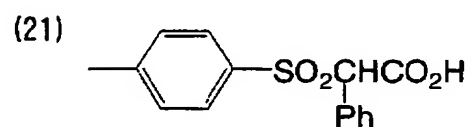
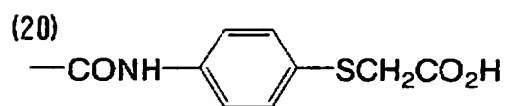
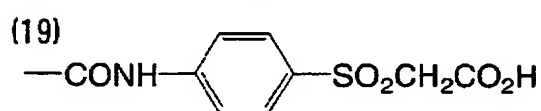
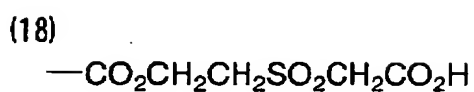
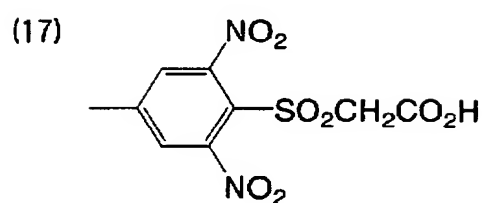
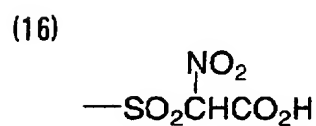
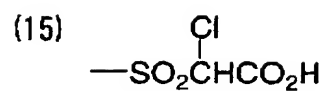
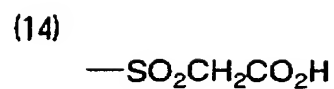
これらのうち、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹として好ましいのは、水素、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基である。

Mの具体例としては、前述のような陽電荷を有するイオンが挙げられる。

前記一般式(3)で表される官能基の具体例を以下に示す。

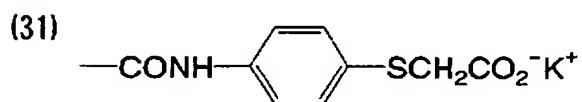
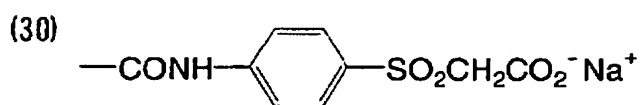
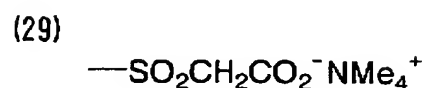
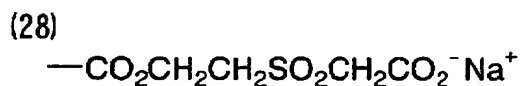
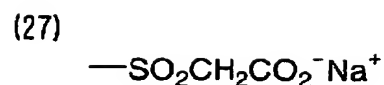
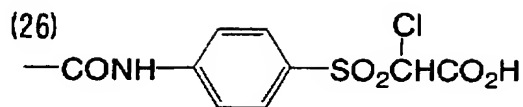
【0238】

【化 57】



【 0 2 3 9 】

【化 58】

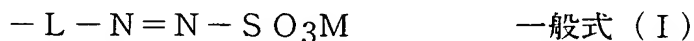


【0240】

本発明において、親水性から疎水性に変化する官能基としては、700 nm以下の光照射を行うことにより親疎水性が変化する官能基をも使用することができる。

700 nm以下の光照射により親水性から疎水性に変化する官能基としては、下記一般式 (I) で表されるものが挙げられる。

【0241】



(一般式 (I) 中、Lはポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表す。Mは NH_4^+ 又は金属原子を含む1価のカチオンを表す。)

【0242】

前記一般式 (I) のLで表される非金属原子からなる多価の連結基は、疎水性から親水性に変化する官能基における前記一般式 (1) におけるLと同義であり、好ましい例も同様である。

また、より具体的な連結基としては、前記一般式 (1) で示されている構造単位が組み合わさって構成されるものと同様である。また、多価の連結基が置換基を有する場合、その置換基としては、前記一般式 (1) において用いられるものと同様である。

【0243】

また、前記一般式 (I) の M に含まれる金属原子としては、アルカリ金属原子や、Al、Cu、Zn、加えて、アルカリ土類金属などの多価の金属原子が挙げられる。M に含まれる金属原子が、1 価の金属原子、例えば、ナトリウム (Na) である場合には、M は一般式 (I) で表される官能基の末端における SO_3^- とそのまま結合し、一般式 (I) は、 $\text{—L—N=N—SO}_3\text{Na}$ となる。

なお、M に含まれる金属原子が多価の金属原子である場合、多価金属は配位子と共に一価のカチオンを形成して、一般式 (I) で表される官能基の末端における SO_3^- と結合する。また、多価の金属原子が多価のカチオンとして、複数の一般式 (I) で表される官能基の末端 SO_3^- に結合する構造をとることもできる。

【0244】

また、本発明において、700 nm 以下の光照射により親水性から疎水性に変化する官能基の他の例としては、例えば、ビスピリジニオエチレン基が挙げられる。

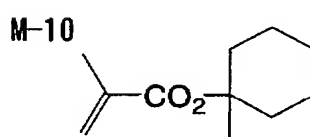
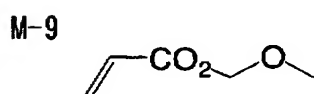
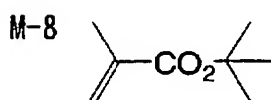
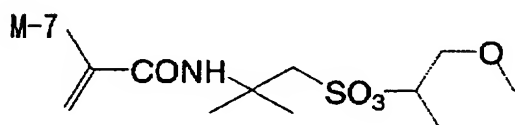
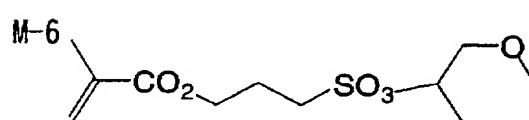
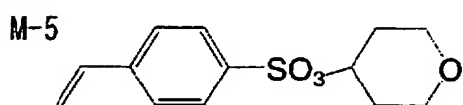
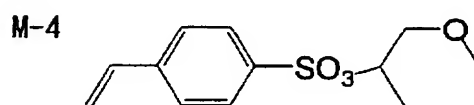
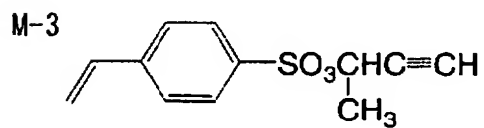
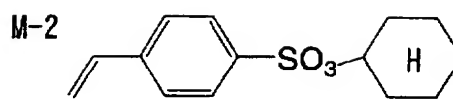
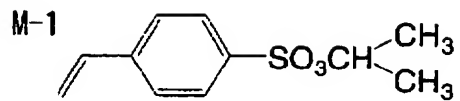
【0245】

以下、本発明において、極性変換基を有する重合性化合物として好ましい極性変換基含有モノマーの具体例を以下に示す。

(前記一般式 (1) ~ (2) で表される官能基を有する極性変換基含有モノマーの具体例)

【0246】

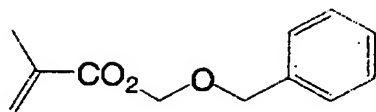
【化 59】



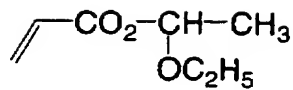
【0247】

【化 60】

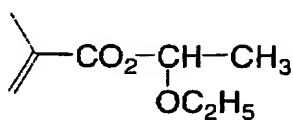
M-11



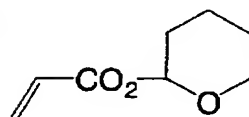
M-12



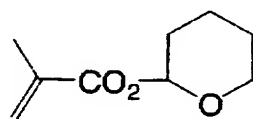
M-13



M-14



M-15



【0248】

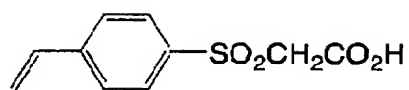
(前記一般式(3)で表される官能基を有する極性変換基含有モノマーの具体例

)

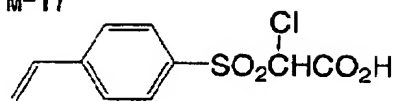
【0249】

【化 6 1】

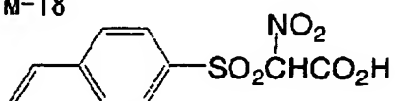
M-16



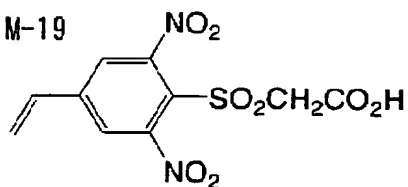
M-17



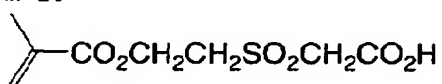
M-18



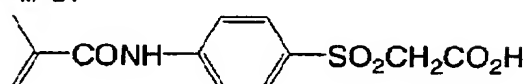
M-19



M-20



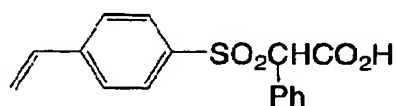
M-21



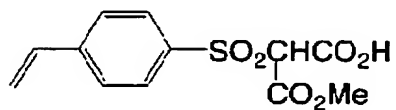
M-22



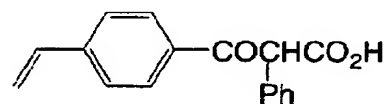
M-23



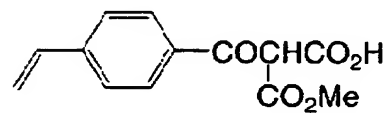
M-24



M-25

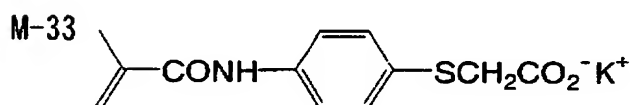
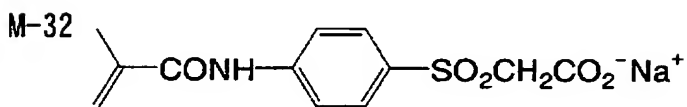
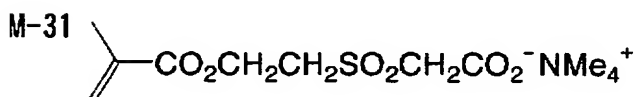
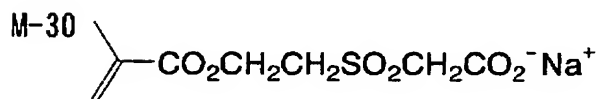
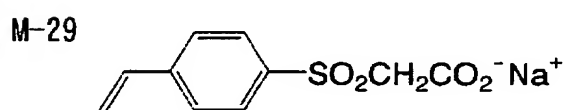
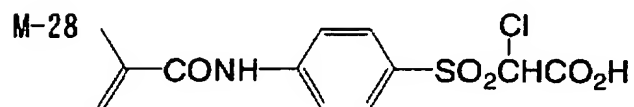
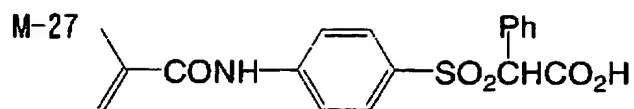


M-26



【0 2 5 0】

【化 6 2】



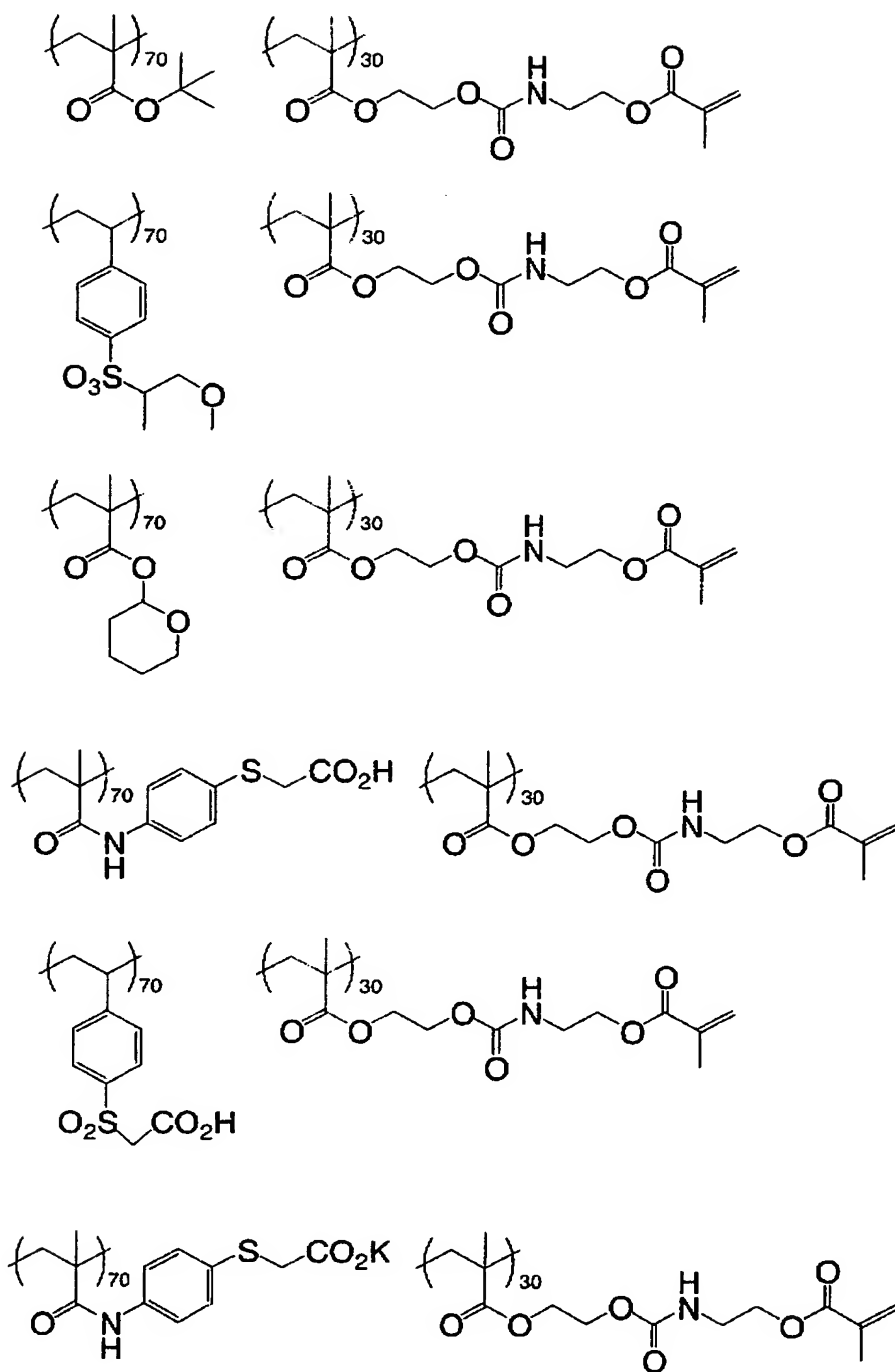
【 0 2 5 1】

また、本発明において、極性変換基を有する重合性化合物として好ましい極性変換基含有重合性ポリマー、及び極性変換基含有マクロモノマーの具体例を以下

に示す。なお、下記に示すポリマー中の繰り返し単位に併記された数値は重合モル比を示す。また、数値が併記されていない構造内の繰り返し単位は、その単位構造が 1 ～ 2 0 0 の範囲で連続的に繰り返されることを示す。

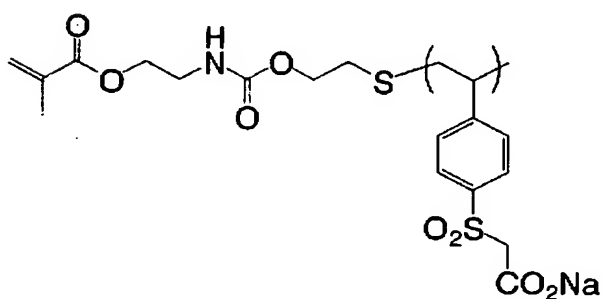
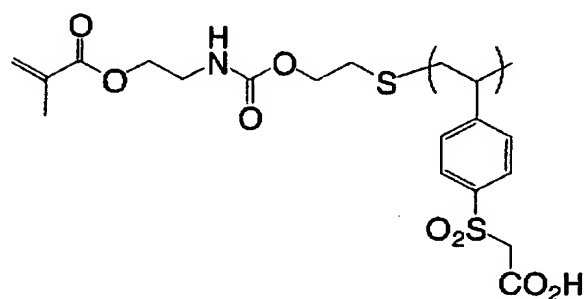
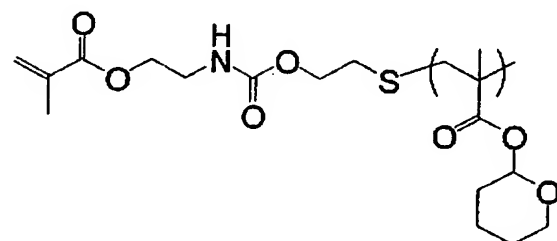
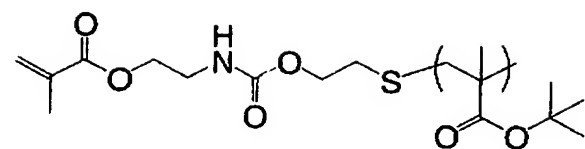
【 0 2 5 2 】

【化 6 3】



【0 2 5 3】

【化 6 4】



【0254】

本発明におけるパターン形成層の形成方法の具体例としては、支持体上に設けられた上記の重合開始層を、極性変換基を有する重合性化合物（例えば、極性変換基含有モノマー）を含有する溶液に浸漬し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を発現させ、その活性種に対し該モノマーをグラフト重合させて、グラフトポリマーを生成させる方法が用いられる。

【0255】

このようにして、重合開始層表面にグラフトポリマーからなるパターン形成層を設けることができる。パターン形成層の膜厚は目的により選択できるが、一般

的には $0.001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.01\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲が更に好ましく、 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。

【0256】

本発明のパターン形成方法においては、以上のようにして、支持体上に、重合開始層と、グラフトポリマーからなるパターン形成層と、がこの順に設けられた後、該グラフトポリマーに画像様に熱、酸又は放射線を付与し親／疎水性パターンを形成する工程が行なわれる。

以下、親／疎水性パターンを形成する工程について説明する。

【0257】

＜グラフトポリマーに画像様に熱、酸又は放射線を付与し親／疎水性パターンを形成する工程＞

本工程は、重合開始層表面に生成したグラフトポリマーに対し、画像様に熱、酸又は放射線を付与することで、該グラフトポリマーの極性を画像様に変換させて、親／疎水性パターンを形成するものである。グラフトポリマーの極性を変換するために付与する熱、酸又は放射線は、いずれか1つを用いてもよいし、2つ以上を併用してもよい。

【0258】

グラフトポリマーの極性を熱により変換させるためには、サーマルヘッド等を用いてもよいし、例えば、グラフトポリマーの近傍に以下に示すような光熱変換物質を存在させておき、レーザー光等の走査露光することによって、露光領域を加熱してもよい。一般的に用いられる具体的な態様としては、例えば、熱記録ヘッド等による直接画像様記録や、光熱変換物質が近傍に存在する状態のグラフトポリマーに対し赤外線レーザーによる走査露光を行い、直接描画する方法などがある。

【0259】

(光熱変換物質)

本発明におけるグラフトポリマーからなるパターン形成層に対し、レーザー光等の走査露光により熱を用いて極性を変換させるためには、レーザーの光エネルギーを熱エネルギーに変換するための光熱変換物質をグラフトポリマーの近傍に

存在させておくことが好ましい。該光熱変換物質を含有させておく部分としては、例えば、支持体、重合開始層、パターン形成層のいずれか、若しくは重合開始層と支持体との間に設けた中間層に添加してもよい。

なお、かかる光熱変換物質は、照射される光に対する感度を高めることもできることから、光の照射によりグラフトポリマーの極性を変換させる際にも、同様に使用することができる。

【0260】

かかる光熱変換物質としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用でき、例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に、赤外線レーザーによる走査露光と、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料、顔料又は金属と、の組み合わせが好ましい。

【0261】

染料としては、市販の染料及び文献（例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0262】

また、米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換アリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4, 327, 169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、好ましい別の染料の例として、米国特許第4, 756, 993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0263】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0264】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい

。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0265】

顔料の粒径は、塗布液中での安定性や均一性などの観点から、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが更に好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが特に好ましい。

【0266】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロノ、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

【0267】

これらの染料又は顔料は、感度や膜強度の観点から、光熱変換物質含有層全固形分の $0.01\sim 50$ 重量%、好ましくは $0.1\sim 10$ 重量%、染料の場合特に好ましくは $0.5\sim 10$ 重量%、顔料の場合特に好ましくは $3.1\sim 10$ 重量%の割合で使用することができる。

【0268】

また、グラフトポリマーの極性を光などの輻射線の照射により変換させるためには、赤外線レーザ、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射、 γ 線などの電子線照射などが用いられる。これらの光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用

される。

一般的に用いられる具体的な態様としては、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが好適に挙げられる。

【0269】

更に、グラフトポリマーの極性を酸により変換させるためには、グラフトポリマーの近傍に以下に示すような酸発生物質を存在させておくことが必須である。かかる酸発生物質は、光又は熱をにより分解して酸を発生させる機能を有することから、その発生した酸によりグラフトポリマーの極性変換基が酸加水分解を起こし、極性が変換することになる。

【0270】

(酸発生物質)

本発明におけるグラフトポリマーからなるパターン形成層に対し、酸を用いて極性を変換させるためには、熱や光によって分解し、酸を発生し得る酸発生物質をグラフトポリマーの近傍に存在させておくことが必要である。酸発生物質を含有させておく部分としては、例えば、重合開始層、パターン形成層、或いは、パターン形成層上に設けられた任意の層のいずれでもよい。

【0271】

酸発生物質としては、熱若しくは光により酸を発生する化合物であり、一般的には、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物等を挙げることができ、これらを適宜選択して使用することができる。

【0272】

具体的には、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al., Mac

romolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p 478, Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第5,041,358号、同第4,491,628号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al., Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、米国特許第3,902,114号、欧州特許第233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同4,491,628号、同5,041,358号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p 478, Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、

【0273】

米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichman et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11 (4), (1985)、H. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al., Macr

omolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290, 750号、同046, 083号、同156, 535号、同271, 851号、同0, 388, 343号、米国特許第3, 901, 710号、同4, 181, 531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35 (8)、G. Berner et al., J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J. Mijse et al., Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)、Akzo、H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37 (3)、欧州特許第0199, 672号、同84515号、同199, 672号、同044, 115号、同0101, 122号、米国特許第4, 618, 554号、同4, 371, 605号、同4, 431, 774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルホネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0274】

これら酸発生物質は、適宜、酸発生物質含有層の構成成分等に応じた割合で使用する事ができる。

【0275】

一方、700nm以下の光に感応する極性変換基を有する重合性化合物からなるグラフトポリマーの極性を変換させるためには、極性変換を生起させる、即ち、極性変換基を分解、開環或いは二量化させて、親疎水性を変換させることの可能なものであれば、いずれの光照射の手段も使用できる。例えば、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射を使用することが可能である。これらの光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等が挙げられる。

【0276】

本発明において、コンピュータのデジタルデータからダイレクトに親／疎水バ

ターンを形成するためには、レーザ露光により極性を変換させる方法が好ましく用いられる。かかるレーザとしては、炭酸ガスレーザ、窒素レーザ、Arレーザ、He/Neレーザ、He/Cdレーザ、Krレーザ等の気体レーザ、液体（色素）レーザ、ルビーレーザ、Nd/YAGレーザ等の固体レーザ、GaAs/GaAlAs、InGaAsレーザ等の半導体レーザ、KrFレーザ、XeClレーザ、XeFレーザ、Ar₂等のエキシマレーザ等を使用することができる。

【0277】

<支持体>

本発明において使用される支持体は、特に制限はないが、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙若しくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも、ポリエステルフィルムが特に好ましい。

本発明に使用される好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚

みはおよそ 0. 1 mm ～ 0. 6 mm 程度、好ましくは 0. 1 5 mm ～ 0. 4 mm、特に好ましくは 0. 2 mm ～ 0. 8 mm である。

【 0 2 7 8 】

本発明における重合開始層は、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる。かかる重合開始層の表面に、グラフトポリマーが生成することから、グラフトポリマーの生成工程において、極性変換基を有する重合性化合物を含有する溶液を接触させた場合に、その溶液中に重合開始層中の開始剤成分（重合開始能を有する成分）が溶出することを防止することができる。その結果、重合開始層中の開始剤成分が溶出することをより効率良く防止することができ、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑えられ、重合開始層表面には直接結合したグラフトポリマーのみが生成されることになる。

したがって、本発明のパターン形成材料におけるパターン形成層や、本発明のパターン形成方法により作製される親／疎水性パターンは、摩擦などにより容易に剥離してしまうことを抑制することができる。

【 0 2 7 9 】

次に、本発明の平版印刷版原版について、詳細に説明する。

〔平版印刷版原版〕

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層と、を有する。

なお、本発明の平版印刷版原版における高分子化合物層は、上述したグラフト重合により、重合開始層表面に生成したグラフトポリマー（熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物）からなることを特徴とする。

つまり、本発明の平版印刷版原版は、本発明のパターン形成方法を用いて得られた親／疎水性パターンを画像部及び非画像部として使用するものである。例えば、親水性から疎水性に極性が変換する重合性化合物を用いてグラフトポリマー

を生成させた場合、版面に湿し水と油性インクとを供給することで、湿し水は形成された親水性領域（極性変換されない領域）に吸着して非画像部を形成し、極性が変換して形成された疎水性領域は油性インク受容領域となり、画像部を形成する。

【0280】

このような態様の平版印刷版原版は、親水性領域は、極性が変換していない親水性グラフトポリマーが直接重合開始層と結合しており、高い親水性に起因する保水性及びその耐久性に優れるため、非画像部の汚れの発生が効果的に抑制される。また、その親水性及び保水性によって、画像形成層となる高分子化合物層を薄層化して感度を高めることができる。

また、画像部は、極性が変換した疎水性グラフトポリマーから構成されるが、親水性領域の高い親水性とあいまって、親水性領域と疎水性領域との差が大きくなり、優れた画質の画像を形成することができる。更に、該疎水性グラフトポリマーも重合開始層と直接結合しているため、疎水性の耐久性も高く、結果的に、印刷版としての耐刷性に優れるという効果を有することができる。

【0281】

【実施例】

以下、本発明を以下の実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0282】

〔実施例1〕

〔ネガ型平版印刷版原版Aの作製〕

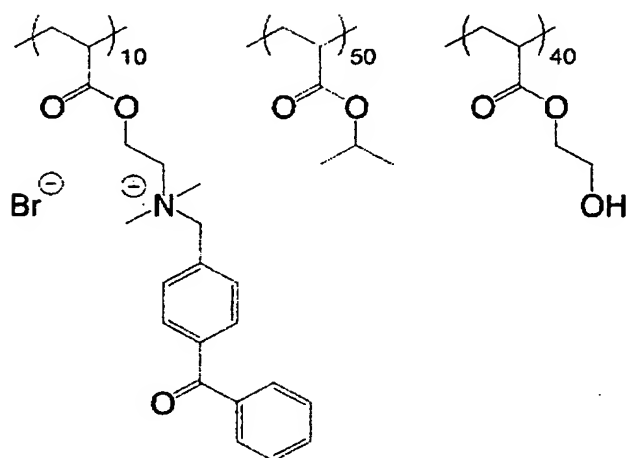
（特定重合開始ポリマーの合成）

300mlの三口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル（MFG）30gを加え75度に加熱した。そこに、[2-(Acryloyloxy)ethyl] (4-benzoylbenzyl) dimethyl ammonium bromide 8.1gと、2-Hydroxyethyl methacrylate 9.9gと、isopropylmethacrylate 13.5gと、ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネー

ト) 0.43 g と、プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) 30 g と、の溶液を 2.5 時間かけて滴下した。その後、反応温度を 80 度に上げ、更に 2 時間反応させ、下記特定重合開始ポリマー A を得た。

【0283】

【化65】



【0284】

(重合開始層の形成)

膜厚 0.188 mm のポリエチレンテレフタレートフィルム (製品名: M4100、東洋紡社製) を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液をロッドバー 18 番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は 9.3 μm であった。

【0285】

(重合開始層塗布液)

・ 上記特定重合開始ポリマー A	0.4 g
・ TDI (トリレンジイソシアネート)	0.16 g
・ 光熱変換物質 (IR125, 和光純薬工業 (株) 社製)	0.1 g
・ プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG)	1.6 g

【0286】

(高分子化合物層の形成)

重合開始層が形成された支持体を、10 wt % の α (スチレン-4-スルホニ

ル) 酢酸Na塩水溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で400w高圧水銀灯を使用し30分間光照射した。光照射後、得られた支持体をイオン交換水でよく洗浄し、重合開始層表面に、(スチレン-4-スルホン) 酢酸Na塩がグラフト重合されたネガ型平版印刷版用原版Aを得た。

【0287】

[実施例2]

[ネガ型平版印刷版原版Bの作製]

実施例1において、光熱変換物質として用いたIR125をカーボンブラック(MHIブラック, 御国色素(株)社製)に代えた以外は、実施例1と同様にして重合開始層を形成した。形成された重合開始層の膜厚は、 $9.3\mu\text{m}$ であった。その後、実施例1と同様の方法を用いて、重合開始層表面に、(スチレン-4-スルホン) 酢酸Na塩がグラフト重合されたネガ型平版印刷版用原版Bを得た。

【0288】

[実施例3]

[ポジ型平版印刷版原版Cの作製]

実施例1において、10wt%の α (スチレン-4-スルホン) 酢酸Na塩水溶液を、10wt%のスチレン-4-スルホン酸1-メトキシ-2-プロパノールエステルのメチルエチルケトン溶液に代えた他は、実施例1と同様にして、重合開始層表面に、スチレン-4-スルホン酸1-メトキシ-2-プロパノールエステルがグラフト重合されたポジ型平版印刷版原版Cを作製した。

【0289】

[実施例4]

[ポジ型平版印刷版原版Dの作製]

実施例3において、スチレン-4-スルホン酸1-メトキシ-2-プロパノールエステルを、2-エトキシエチルアクリレート(AEE, 新中村化学社製)に代えた他は、実施例3と同様にして、重合開始層表面に、2-エトキシエチルアクリレートがグラフト重合されたポジ型平版印刷版原版Dを作製した。

【0290】

〔ネガ型平版印刷版原版 A、B の評価〕

得られたネガ型平版印刷版原版 A、B を、波長 830 nm の赤外光を発する IR レーザー（ビーム径 20 μ m）にて露光した。露光後、リスロン印刷機にて通常通り印刷した。この際、印刷物の画像部が良好に形成されているかどうか、及び非画像部に汚れが生じていないかを観察した。また得られた平版印刷版 A、B のレーザー走査部を顕微鏡で観察し、得られた線幅を測定することにより感度を見積もった。なお、線幅が照射したビーム径 20 μ m に近いほど感度が高いことを示す。結果を表 1 に示す。

【0291】

〔ポジ型平版印刷版原版 C、D の評価〕

得られたポジ型平版印刷版原版 C、D を、ワードプロセサー書院（シャープ（株）社製）を用いてサーマルヘッドで印字（記録）し、ポジ型平版印刷版用原版 A、B の印刷に用いたものと同様の印刷機を用いて、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0292】

【表 10】

	平版印刷版原版	画像かすれ	非画像部汚れ	感度 (μ m)
実施例 1	ネガ型平版印刷版原版 A	無し	無し	20
実施例 2	ネガ型平版印刷版原版 B	無し	無し	19
実施例 3	ポジ型平版印刷版原版 C	無し	無し	-
実施例 4	ポジ型平版印刷版原版 D	無し	無し	-

【0293】

表 1 に明らかなように、本実施例におけるネガ型及びポジ型平版印刷版 A～D においては、画像部かすれ、非画像部汚れがなく、更に、耐刷性に優れ、良好な印刷物が 15000 枚以上得られた。また、ネガ型平版印刷版用 A、B はいずれも感度が良かった。

【0294】

〔実施例 5〕

〔パターン形成材料 A の作製〕

実施例 3 において、10 wt % のスチレン-4-スルホン酸 1-メトキシ-2-プロパノールエステルのメチルエチルケトン溶液を、2-エトキシエチルアクリレート (A-E E, 新中村化学社製) のプロピレングリコールモノメチルエーテル (M F G) 溶液に代えた他は、実施例 3 と同様にして、重合開始層表面に、2-エトキシエチルアクリレートがグラフト重合されたパターン形成材料 A を作製した。

【0295】

〔親／疎水性パターンの形成、及びその評価〕

得られたパターン形成材料 A を、波長 400 nm の青色光を発するレーザ (ビーム径 20 μ m) にてパターン様に露光した。

その後、パターン形成材料 A をメチレンブルー (和光純薬製) 0.1 重量 % の水溶液に 10 分間浸漬した後、蒸留水で洗浄したところ、レーザ露光部に選択的にメチレンブルーがパターン様に付着して、青色の鮮明な画像が形成されているのが確認された。

【0296】

〔実施例 6〕

〔パターン形成材料 B の作製〕

実施例 1 において、10 wt % の α (スチレン-4-スルホン) 酢酸 Na の水溶液を、10 wt % のアクリル酸水溶液に代えた他は、実施例 1 と同様にして、重合開始層表面に、アクリル酸をグラフト重合させた。次に、水 1 L と、N-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド塩酸塩 40 g と、N-ヒドロキシスクシンイミド 6 g と、からなる溶液を調製し、そこにアクリル酸がグラフトされた支持体を 1 時間浸漬し、エステル変換を行った。その後、更に、2-ニトロベンジルフェノール 6 g と反応させ、光分解性官能基を有するグラフトポリマーが重合開始層表面に固定されたパターン形成材料 B を得た。

【0297】

〔親／疎水性パターンの形成、及びその評価〕

得られたパターン形成材料 B を、波長 400 nm の青色光を発するレーザ (ビーム径 20 μ m) にてパターン様に露光した。

その後、パターン形成材料Bをメチレンブルー（和光純薬製）0.1重量%の水溶液に10分間浸漬した後、蒸留水で洗浄したところ、レーザ露光部に選択的にメチレンブルーがパターン様に付着して、青色の鮮明な画像が形成されているのが確認された。

【0298】

【発明の効果】

本発明によれば、重合開始層中の開始剤成分のモノマー溶液への溶出を防止し、安定な画像記録層を形成し得ると共に、加熱により、又は光熱変換により生じた熱により高感度で画像を形成することができ、画像書き込み後現像処理等が不要なポジ型又はネガ型の平版印刷版用原版を提供することができる。また、感度及び汚れ性に優れ、特に耐刷性が向上した、デジタル信号に基づいて赤外線レーザ等を操作することにより直接製版可能な、ポジ型又はネガ型の平版印刷版用原版を提供することができる。

更に、本発明は、上述のような、現像処理等が不要な平版印刷版原版に適用可能であって、簡便な操作によりパターンの形成が可能で、かつ、そのパターンが強固で安定なパターン形成材料及びパターン形成方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合開始層中の開始剤成分のモノマー溶液への溶出を防止し、強固で安定な画像記録層を形成し得ると共に、熱、酸又は輻射線により高感度で画像を形成可能で、現像処理等が不要な平版印刷版用原版を提供すること。該平版印刷版原版に適用可能であって、簡便な操作によりパターン形成が可能で、かつ、そのパターンが強固で安定なパターン形成材料及びパターン形成方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、該重合開始層に、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する重合性化合物を接触させ、エネルギーを付与することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて形成したパターン形成層と、を備えることを特徴とするパターン形成材料、及びパターン形成方法、並びに、平版印刷版原版。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-122061
受付番号 50300702696
書類名 特許願
担当官 第一担当上席 0090
作成日 平成15年 5月 1日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005201
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100079049
【住所又は居所】 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】 中島 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995
【住所又は居所】 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】 加藤 和詳

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279
【住所又は居所】 東京都新宿区新宿四丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】 西元 勝一

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025
【住所又は居所】 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】 福田 浩志

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 2 2 0 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社